

N° d'ordre :

352

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

René STUCHLIK

Ingénieur E. C. I. L.

1^{re} THÈSE

DETERMINATION DU DEGRÉ DE POLYMERISATION DES COLLOIDES MOLECULAIRES A STRUCTURE FILIFORME
A PARTIR DES MESURES DE VISCOSITÉ

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

LES ACÉTALS POLYVINyliQUES

Soutenues le 29 Novembre 1951 devant la Commission d'Examen

Jury

MM. G. DUPONT
G. CHAMPETIER
AUBERT

Président

Examineurs

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen : M.A. CHATELET

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure	COULOMB	T	Physique du Globe
A. DENJOY	T	Théorie des Fonctions	M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (P. C. B.)
L. LUTAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique	CHRETIEN	T	Chimie (P. C. B.)
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique	P. DRACH		Zoologie
Robert LEVY	T	Physiologie comparée	KASTLER		Physique
Henri VILLAT	T	Mécanique des fluides et applications	CHATELET	T	Arithmétique et théorie des nombres
M ^{me} RAMART-LUCAS ..	T	Chimie organique	EPHRUSSI	T	Génétique
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale	WURMSER	T	Biologie physico-chimique
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale	BAUER	T	Chimie - Physique
De BROGLIE	T	Théories physiques	RIVIERE		Géologie (P. C. B.)
JOB	T	Chimie générale	GAUTHERET		Biologie Végétale (P. C. B.)
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées	LUCAS		Physique
COMBES	T	Physiologie végétale	A. THOMAS		Evolution des êtres organisés
GARNIER	T	Géométrie supérieure	ARNULF		Optique appliquée
PERES	T	Mécanique rationnelle	Max MORAND		Physique
HACKSPILL	T	Chimie minérale	SOLEILLET		Physique
LAUGIER	T	Physiologie générale	FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides
TOUSSAINT	T	Technique Aéronautique	DANJON	T	Astronomie
M. CURIE	T	Physique (P. C. B.)	FROMAGEOT	T	Chimie Biologique
G. RIBAUD	T	Hautes températures	LAPORTE	T	Physique générale et Radio-activité
CHAZY	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste	JANET		Mathématiques générales
CROZE	T	Physique théorique et Physique céleste	PETIT	T	Biologie maritime
DUPONT	T	Théories chimiques	QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique
VALIRON	T	Calcul différentiel et Calcul Intégral	GALLIEN		Biologie animale (P. C. B.)
BARRABE	T	Géologie structurale et géologie appliquée	EICHORN		Biologie végétale (P. C. B.)
VAVON	T	Analyse et mesures chimiques	De CUGNAC		Biologie végétale (P. C. B.)
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique	LAVAL		Physique (P. C. B.)
Jacques BOURCART ..	T	Géographie physique et Géologie dynamique	M ^{lle} GAUCHOIS		Chimie-Physique
AUBEL	T	Chimie biologique	THELLIER		Physique du Globe
M ^{me} JOLIOT-CURIE ..	T	Physique générale et Radioactivité	AUDUBERT		Electrochimie
PLANTEFOL	T	Botanique	L'HERITIER		Génétique
CABANNES	T	Recherches physiques	GRIVET	T	Radio Electricité
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés	PONCIN		Mécanique des fluides
PREVOST	T	Chimie organique	THIRY	T	Mécanique appliquée
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie	DUBREIL		Mathématiques générales
CHAUDRON	T	Chimie appliquée	QUELET		Chimie (P. C. B.)
WYART	T	Minéralogie	CAGNIARD		Géophysique appliquée
TEISSIER	T	Zoologie	CHAMPETIER		Chimie appliquée
MANGENOT	T	Biologie végétale	CUVILLIER		Géologie structurale et Géologie appliquée
P. AUGER	T	Physique quantique et relative	JUNG		Pétrographie
MONNIER		Physiologie générale	TRILLAT		Physique (P. C. B.)
PIVETEAU	T	Géologie	WIEMANN		Chimie (P. C. B.)
ROCARD	T	Physique	LIEHNEROWEZ		Mathématiques
H. CARTAN	T	Mathématiques générales	JACQUINOT		Physique (P. C. B.)
SCHAEFFER	T	Physiologie des fonctions	VASSY		Physique de l'atmosphère
LAFFITTE	T	Chimie générale	DESTOUCHES		Théories Physiques
FAVARD		Calcul des probabilités et Physique-Mathématique	M. PRUVOST	T	Géologie
			AMIEL		Chimie (P. C. B.)
			HACART		Minéralogie
			MACHEBOEUF		Microbiologie
			J. P. MATHIEU		Physique (P. C. B.)
			COUTEAUX		Biologie animale (P. C. B.)
			MAY		Biologie animale (P. C. B.)

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du Candidat : STUCHLIK

Prénoms : René

Date de la soutenance : 29 Novembre 1951

Numéro d'ordre : 352

STUCHLIK (René). — Détermination du degré de polymérisation des colloïdes moléculaires à structure filiforme à partir des mesures de viscosité. — *Lyon, P.V.M.G., 1951. In-4°, X-146 p., 96 fig., 5 hors-texte.*

Th. Ing. Doct. Paris, 1951. N° 352.

STUCHLIK (René). — Détermination du degré de polymérisation des colloïdes moléculaires à structure filiforme à partir des mesures de viscosité. — *Lyon, P.V.M.G., 1951. In-4°, X-146 p., 96 fig., 5 hors-texte.*

Th. Ing. Doct. Paris, 1951. N° 352.

STUCHLIK (René). — Détermination du degré de polymérisation des colloïdes moléculaires à structure filiforme à partir des mesures de viscosité. — *Lyon, P.V.M.G., 1951. In-4°, X-146 p., 96 fig., 5 hors-texte.*

Th. Ing. Doct. Paris, 1951. N° 352.

STUCHLIK (René). — Détermination du degré de polymérisation des colloïdes moléculaires à structure filiforme à partir des mesures de viscosité. — *Lyon, P.V.M.G., 1951. In-4°, X-146 p., 96 fig., 5 hors-texte.*

Th. Ing. Doct. Paris, 1951. N° 352.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

René STUCHLIK

Ingénieur E. C. I. L.

1^{re} THÈSE

DETERMINATION DU DEGRÉ DE POLYMERISATION DES COLLOIDES MOLECULAIRES A STRUCTURE FILIFORME
A PARTIR DES MESURES DE VISCOSITÉ

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

LES ACÉTALS POLYVINYLIQUES

Soutenues le 29 Novembre 1951 devant la Commission d'Examen

Jury

MM. G. DUPONT
G. CHAMPETIER
AUBERT

Président

Examineurs

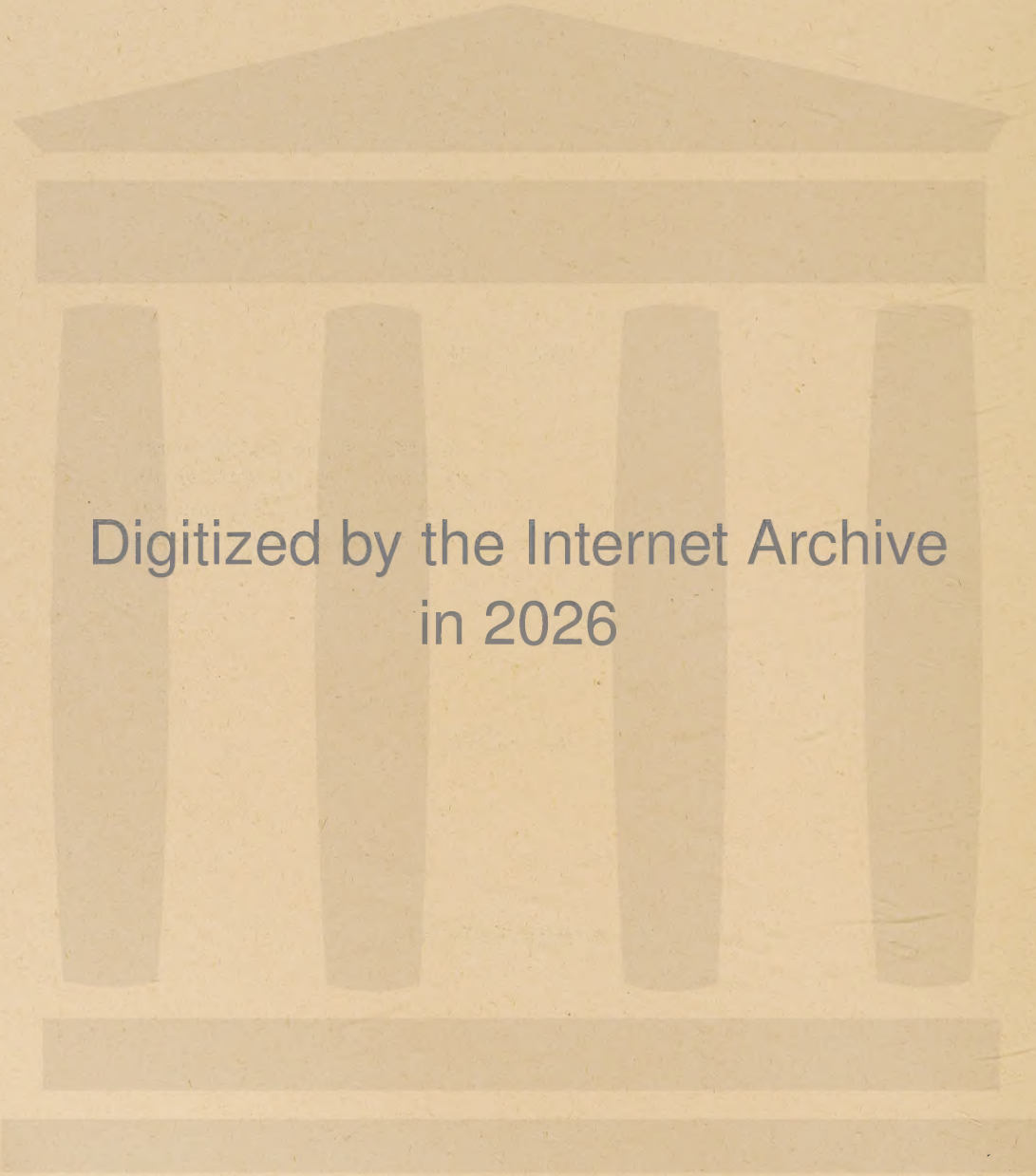


A MES PARENTS

En témoignage d'affectueuse
gratitude pour l'exemple qu'ils
m'ont donné et l'aide que j'ai
toujours trouvée auprès d'eux.

A MA FEMME

A MES ENFANTS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552427_0045

INTRODUCTION

L'expérience montre que les propriétés plastiques, mécaniques et physiques des hauts polymères dépendent directement de leur masse moléculaire, et tous ceux qui, techniciens ou universitaires s'intéressent à ces produits sont souvent dans la nécessité de déterminer cette grandeur et connaissent bien les difficultés de ces mesures toutes les fois qu'une certaine précision est requise.

Les principales méthodes utilisées pour ces déterminations sont, soit les méthodes cryométrique(1) ou osmométriques (2)(3)(4)(5)(6)(7)(8)(9)(10)(11)(12)(13)(14)(15), soit la méthode par ultracentrifugation (16)(17)(18); ces trois procédés étant seuls applicables d'une façon générale et donnant des résultats certains ; dans quelques cas particuliers s'ajoute la méthode par dosage des groupes terminaux (19)(20).

Ces méthodes sont délicates à conduire et leur précision décroît très vite lorsque la masse moléculaire augmente ; à l'exception de la méthode par ultracentrifugation qui toutefois nécessite un matériel rare et coûteux ; aussi depuis longtemps les chercheurs se sont attachés à trouver une méthode simple, rapide et précise pour ces déterminations; il suffit de parcourir la littérature scientifique pour se rendre compte du nombre de méthodes proposées jusqu'à ce jour.

Parmi tous ces procédés la méthode viscosimétrique présente beaucoup d'intérêt, elle est simple, rapide et sa précision ne diminue pas lorsque le poids moléculaire augmente; par contre elle ne possède pas de base mathématique et l'on ne connaît qu'assez mal les relations liant la viscosité à la masse moléculaire. C'est à STAUDINGER que revient le mérite d'avoir pour la première fois montré le chemin, et sa théorie de proportionnalité de la viscosité spécifique à la masse moléculaire, bien que dépassée par les événements, est encore utilisée dans l'industrie et sert de point de départ pour de nombreux travaux ayant vu le jour depuis une vingtaine d'années.

Nous avons voulu à notre tour apporter notre modeste pierre à l'édifice, et proposer non pas une théorie nouvelle, mais une formule reliant la viscosité à la masse moléculaire ou mieux au degré de polymérisation tels qu'ils sont déterminés par les méthodes osmotiques ou cryométriques.

Cette étude a été faite en principe sur des échantillons industriels ; présentant une dispersion moléculaire importante et non sur des produits soigneusement fractionnés, dans le but d'obtenir une relation donnant à partir des mesures de viscosité la masse moléculaire moyenne telle qu'elle est déterminée par la méthode osmotique. Lorsque nous avons fractionné l'acétate de cellulose n° I dans le but d'avoir des produits de grandeur moléculaire différente, nous avons choisi une méthode de fractionnement qui ne soit pas trop énergique, en l'occurrence nous avons procédé par extractions successives avec des solvants différents sur la matière en grains suffisamment gros de manière à avoir pour chaque fraction une dispersion moléculaire suffisante.

Après avoir étudié systématiquement les variations de la viscosité des solutions diluées d'acétate de cellulose dans divers solvants en fonction des différents facteurs agissants sur la viscosité, nous avons constaté que les principales méthodes proposées pour le calcul de la grandeur moléculaire que nous avons examinées n'étaient pas exactes. Ces méthodes, valables seulement dans des intervalles de concentration plus ou moins grands, ne permettent aucune extrapolation qui ne soit pas fantaisiste vers la concentration nulle, valeur limite permettant seule la détermination exacte de la grandeur moléculaire. A notre avis, ceci est probablement dû au fait que ces relations sont souvent établies à partir de produits relativement peu polymérisés dont les variations en fonction des différents facteurs sont atténuées, ce qui ne permet plus une extrapolation correcte pour les produits de degré de polymérisation plus élevés.

Pour éviter cet écueil, nous avons utilisé des gammes de produits très étendues allant du monomère jusqu'à des polymères d'un poids moléculaire supérieur à 300.000 pour les acétates de cellulose et voisins de 600.000 pour les acétates de polyvinyle; et nous avons déterminé l'influence des différents facteurs sur la viscosité dans des intervalles très étendus de manière à être certains des valeurs moyennes.

Nous avons été conduits à étudier les variations de la viscosité, non pas directement en fonction de la concentration comme la plupart de nos prédécesseurs, mais tout d'abord en fonction du gradient de vitesse lors des mesures de viscosité, ce qui nous a permis d'établir une nouvelle relation entre la viscosité et la grandeur moléculaire.

Cette étude a été faite en examinant isolément chaque variable en utilisant au maximum les méthodes graphiques; les échelles des diagrammes étant parfois choisies arbitrairement, les paramètres déterminés ne sont valables qu'avec les unités utilisées. Nous avons tout d'abord déterminé l'essentiel de notre étude à partir des mesures de viscosité des acétates de cellulose, puis nous l'avons étendue aux dérivés vinyliques, acétates et chlorures, finalement nous avons vérifié sommairement que la relation proposée était applicable aux superpolyamides, ce qui laisse préjuger de la généralité des formules proposées.

Il serait peut être possible, à la lumière des résultats obtenus, de reprendre ce travail sur des bases nouvelles conduisant peut être à des relations un peu plus simples, mais nécessitant à coup sûr un remaniement complet des calculs et une étude assez longue. Nous pensons néanmoins que ce travail dans son état actuel est susceptible de rendre des services à de nombreux chercheurs et peut être d'orienter d'autres études permettant de préciser nos connaissances dans cette branche si mal connue et si intéressante de la physique des très hauts polymères.

Ces travaux ont été effectués depuis fin 1942 dans les laboratoires du Service des Recherches de la Société RHODIACETA. J'adresse mes remerciements les plus respectueux à Monsieur P. LOMBARD, son Directeur Général, qui, après m'avoir facilité cette étude en mettant à ma disposition les moyens matériels nécessaires, a bien voulu m'autoriser à publier ces travaux. Je remercie bien sincèrement tous les membres de cette Société qui, depuis la Direction jusqu'aux collaborateurs immédiats m'ont facilité cette étude non seulement par leurs moyens matériels, mais aussi par leur soutien moral. Je suis particulièrement reconnaissant envers les collègues du Laboratoire de Physique qui ont bien voulu se charger de la détermination osmotique des masses moléculaires des nombreux produits étudiés avec tant de gentillesse et d'esprit de camaraderie.

Plan général de notre étude.

Nous avons divisé notre travail en sept parties:

Dans la première nous avons rassemblé tout ce qui concerne la partie expérimentale, c'est à dire la description des matériaux utilisés: polymères et solvants, la détermination de la grandeur moléculaire des différents produits étudiés par les méthodes osmotiques ou cryométriques ainsi que la détermination du matériel et des procédés de mesure utilisés.

La seconde partie concerne l'étude de la viscosité des acétates de cellulose en fonction des différents facteurs agissant sur cette grandeur. Nous avons notamment mesuré les viscosités de produits de poids moléculaires très différents dans divers solvants, à des concentrations comprises entre 0,05 et 24 grs / litre, à des températures variant entre 10 et 45°C et cela au moyen de deux viscosimètres très différents; les mesures étant faites dans chaque cas sous différents gradients de vitesse.

Nous avons ensuite vérifié la validité d'un certain nombre de relations proposées entre la concentration et la viscosité et cela avec de nombreuses mesures faites à de faibles concentrations en prenant les plus grandes précautions pour ne pas diminuer leur précision; nous avons ainsi démontré que ces relations n'étaient pas exactes et ne permettaient pas une extrapolation correcte vers la concentration nulle.

Nous avons recherché et établi une nouvelle relation entre la viscosité et la grandeur moléculaire en faisant intervenir, outre les facteurs habituels le gradient de vitesse lors des mesures de viscosité, et en comparant les résultats obtenus par viscosité avec les grandeurs moléculaires déterminées par voie osmotique ou cryométrique.

La formule finale obtenue étant assez complexe, nous l'avons rendue d'un emploi plus commode en établissant des tableaux de calculs partiels donnant des résultats précis; nous avons également établi des nomogrammes permettant une déter-

mination rapide toute les fois qu'une grande précision n'est pas nécessaire. Ces tableaux et nomogrammes sont, pour ne pas alourdir le texte, rassemblés à la fin de cette étude.

La troisième partie est réservée à l'étude de la viscosité des dérivés vinyliques dans trois solvants différents pour les acétates de polyvinyle, et dans deux solvants pour les chlorures de polyvinyle, et cela à des concentrations variant entre 1 et 10 grs / litre, à des températures comprises entre 10°C et 60°C, avec les mêmes viscosimètres déjà utilisés pour l'étude des acétates de cellulose, et cela également sous divers gradients de vitesse.

Nous avons vérifié l'extension de la validité de la relation précédemment établie pour les acétates de cellulose, aux dérivés polyvinyliques et nous avons déterminé les paramètres correspondants à ces polymères, en confrontant également les résultats viscosimétriques avec les valeurs osmotiques de la grandeur moléculaire.

Nous avons là encore établi des tableaux de calculs partiels et des nomogrammes pour faciliter l'emploi de notre formule; ces tableaux et nomogrammes étant reportés également à la fin de cette étude pour ne pas alourdir le texte.

La quatrième partie est réservée à une simple vérification de la possibilité d'emploi de notre relation pour la détermination de la grandeur moléculaire des polyamides à partir des mesures de viscosité.

Dans la cinquième partie nous avons réuni la discussion des résultats obtenus et des possibilités d'extension et de généralisation de notre formule. Nous avons essayé d'établir un parallélisme entre les phénomènes viscosimétriques d'une part et osmotiques ou cryométriques d'autre part.

La sixième partie rassemble les procédés simplifiés d'utilisation de notre formule: tableaux de calculs partiels et nomogrammes, ainsi que les conclusions générales de cette étude.

La septième partie, assez courte, groupe la bibliographie mentionnée au cours de cette étude.

Première Partie

I - MATERIAUX UTILISES

A - Acétates de cellulose

Nous avons pour cette étude utilisé des acétates de cellulose de poids moléculaires très différents dont les longueurs des chaînes moléculaires variaient de un à plusieurs centaines de chaînons glucosiques.

Nous avons utilisé:

1°- Du penta acétate de glucose que nous avons préparé en laboratoire par acétylation de β glucose par la méthode (21) de E. Erwing et W. Königs et titrant 76,83 % d'acide acétique, (théorie 76,90 %).

2°- De l'acétate de cellohexaose titrant 65,6 % d'acide acétique.

3°- Un acétate de cellulose commercial titrant 55,5 % d'acide acétique que nous appellerons échantillon n°1. Cet acétate de cellulose a été séparé en trois fractions par extractions successives avec:

a)- un mélange acétone-eau 60/40 en volumes; l'extrait obtenu, précipité dans un grand excès d'eau donne après séchage à basse température un produit représentant 8,2% du produit initial et titrant 54,04 % d'acide acétique.

b)- Le résidu de l'extraction précédente est repris par de l'acétate d'éthyle, la solution obtenue, évaporée à sec, est reprise par l'acétone et précipitée dans de l'eau. On obtient ainsi, après séchage à basse température, un produit représentant 21,2 % du poids d'acétate de cellulose initial et titrant 54,7% d'acide acétique.

c)- Le résidu insoluble dans l'acétate d'éthyle, et très gonflé, est dissous dans l'acétone puis précipité dans l'eau. Après séchage à basse température le produit titre 55,5 % d'acide acétique et représente 65,8 % du poids initial.

4°- Un triacétate de cellulose industriel titrant 61,2% d'acide acétique, que nous appellerons échantillon n°2.

5°- Trois échantillons d'acétates de cellulose industriels ayant conservés leur structure fibreuse initiale que nous appellerons échantillons n°3-4-5 et titrant respectivement:

Echantillon n°3 : 61,5 % d'acide acétique.

Echantillon n°4 : 61,6 % d'acide acétique.

Echantillon n°5 : 61,8 % d'acide acétique.

Pour être certain d'avoir des produits constants d'un essai à l'autre, nous avons dissous ces produits industriels non fractionnés dans le mélange chlorure de méthylène-éthanol 90/10 en volumes, puis nous les avons précipités dans un grand excès d'alcool éthylique et nous les avons finalement séchés à basse température.

DETERMINATION DE LA GRANDEUR MOLECULAIRE DES ACETATES DE CELLULOSE

On a déterminé la grandeur moléculaire de quelques uns des produits étudiés en utilisant surtout la méthode osmotique à l'exception des très bas polymères pour lesquels on a dû employer la méthode cryométrique, la méthode osmotique n'étant pas applicable par suite des phénomènes de diffusion à travers les membranes.

Acétate de cellohexaose.

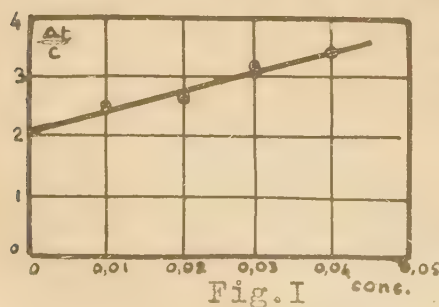
Nous avons tout d'abord vérifié la grandeur moléculaire de ce produit par cryométrie dans l'acide acétique. Les déterminations des températures de solidification ont été faites d'après la méthode de Moulin (22), en traçant la courbe de température en fonction du temps. Les valeurs obtenues pour $\Delta t/c$ sont

représentées en fonction de la concentration par la figure I qui nous donne par extrapolation graphique la valeur limite:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta t}{c} \right) = 2,1$$

La masse moléculaire est donnée par :

$$M = \frac{K}{\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta t}{c} \right)}$$



Dans cette relation $K = 3.900$ pour l'acide acétique (23), nous obtenons ainsi :

$$M = \frac{3.900}{2,1} = 1.860$$

Il s'agit donc bien d'acétate de cellohexaose puisque les poids moléculaire (théorie 1830) et taux d'acide acétique de 65,6 % (théorie 65,57 %) correspondent.

L'acide acétique étant susceptible de réagir avec des dérivés acétylés nous avons, à titre de vérification, redéterminé la masse moléculaire de cet acétate de cellohexaose par cryométrie dans le nitrobenzène qui possède une constante très élevée ($K = 6.910$) (23).

Le nitrobenzène s'hydratant très rapidement dans les conditions de l'expérience, nous avons tout d'abord déterminé la courbe des températures de solidification de ce solvant en fonction du temps, nous avons alors constaté que l'abaissement du point de congélation par hydratation était proportionnel à la durée de l'expérience. Nous avons ainsi pour chaque essai calculé une température de solidification théorique du solvant à partir de laquelle nous avons calculé les valeurs de $\Delta t/c$.

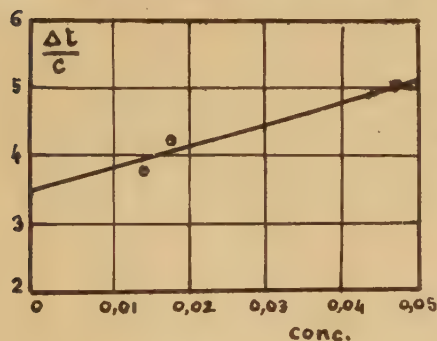


Fig. 2

L'évolution de $\Delta t/c$ en fonction de la concentration est illustrée par la fig. 2 à partir de laquelle nous avons, par extrapolation graphique, tiré la valeur limite :

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta t}{c} \right) = 3,53$$

nous obtenons ainsi une masse moléculaire de :

$$\frac{6.910}{3,53} = 1977$$

ce qui confirme que nous sommes bien en présence d'acétate de cellohexaose.

Acétate de cellulose échantillon I - Fraction soluble dans le mélange acétone eau 60/40.

Pour cette fraction nous avons dû utiliser la méthode cryométrique qui dans ce cas est à la limite de ses possibilités, la méthode osmotique étant inapplicable par suite de la diffusion des bas polymères. Pour avoir un abaissement mesurable de la température de solidification, nous avons utilisé le nitrobenzène qui possède une constante élevée malgré les inconvénients dus à son hygroscopicité; il ne faut donc pas chercher dans le résultat final une grande précision et se contenter seulement d'un ordre de grandeur.

La figure 3 montre l'évolution de $\Delta t/c$ en fonction de la concentration et nous permet de tirer la valeur limite:

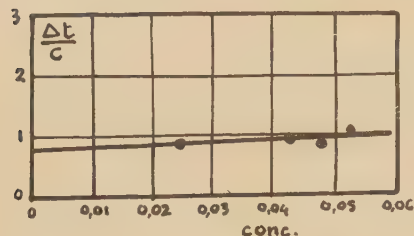


Fig. 3

Cette fraction ayant un taux d'acide acétique de 54,04 % (2,35 groupes acétyle par chaînon glucosique), soit un poids moléculaire du chaînon de 260,7; le degré de polymérisation moyen de cette fraction est de:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta t}{c} \right) = 0,8$$

et la masse moléculaire :

$$M = \frac{6.910}{0,8} = 8.640$$

$$\frac{8.640}{260,7} = 33,1$$

Acétate de cellulose échantillon I - Non fractionné.

Pour la détermination de la grandeur moléculaire de cet échantillon, ainsi d'ailleurs que pour les suivants, on a utilisé la voie osmotique par la méthode statique tout à fait classique, au moyen d'osmomètres type Dobry à membrane dénitrée.

Les corrections de hauteur capillaire et de concentration ont été effectuées; après vérification les constantes capillaires et les densités des solutions ont été confondues pour les calculs avec celles des solvants. A chaque concentration étudiée, le poids moléculaire apparent M a été calculé par la relation de Van t'Hoff:

$$M = \frac{R T c}{p}$$

dans laquelle:

p = Pression osmotique (reliée à la dénivellation mesurée h , à la densité d des solutions et à l'accélération g de la pesanteur par la relation de Pascal:

$$p = h d g$$

R = Constante des gaz parfaits.

c = Concentration de la solution (en grs de corps dissous par cm^3 de solution).

Cette relation de Van t'Hoff n'étant qu'une loi limite valable pour une concentration infiniment faible, on a déterminé dans la mesure du possible la valeur réelle du poids moléculaire par extrapolation vers la concentration nulle des courbes de M ou de $1/M$ en fonction de la concentration.

Pour l'échantillon I non fractionné, le solvant utilisé était l'acétone. L'extrapolation vers la concentration nulle à

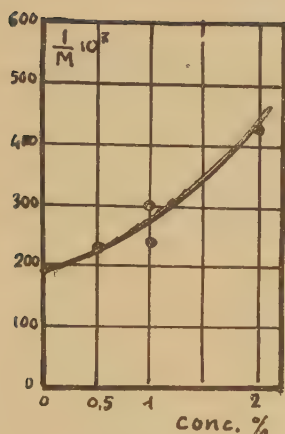


Fig. 4

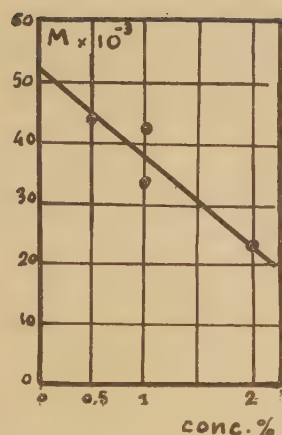


Fig. 5

partir des données expérimentales d'après les figures 4 et 5 nous conduit à une valeur limite

$$M = 52.000$$

ce qui pour un titre en acide acétique de 55,5 % correspond à un degré de polymérisation (masse moléculaire du chaînon élémentaire $M = 263,6$)

$$\frac{52.000}{263,6} = 199,2$$

Ordre de grandeur 200.

Triacétate de cellulose échantillon 2.

Pour cet échantillon, ainsi que pour le triacétate fibreux n°3, insolubles dans l'acétone on avait essayé, mais en vain, le mélange chlorure de méthylène éthanol 90/10 qui diminuait la semi perméabilité de la membrane, les acides formique ou acétique qui détériorent les membranes, la cyclohexanone et le nitrobenzène qui donnent des solutions trop visqueuses pour que les mesures soient précises; nous avons dû utiliser faute de mieux, le métacrésol qui, malgré la forte viscosité des solutions, a donné des résultats acceptables, sauf aux concentrations de 2% où les mesures sont impossibles.

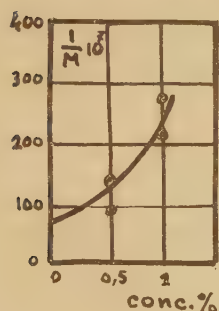


Fig. 6

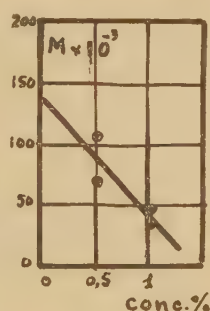


Fig. 7

On a obtenu des valeurs expérimentales assez dispersées dont l'extrapolation vers la concentration nulle est assez hasardeuse (voir les figures 6 et 7); néanmoins on détermine ainsi un ordre de grandeur qui, nous le verrons plus loin, s'intègre parfaitement dans la suite des résultats.

Ce triacétate n°2 semble très hétérogène car on a observé un établissement de l'équilibre en une dizaine de jours après un maximum, ce qui indique une diffusion de quelques bas polymères; cette hétérogénéité semble confirmée par les écarts importants entre les valeurs de M déterminées à des concentrations différentes.

Ce triacétate titrant 61,2 % d'acide acétique (poids moléculaire du chaînon: 285) son degré de polymérisation approximatif est de :

$$\frac{137.000}{285} = 482$$

Ordre de grandeur : 480

Triacétate fibreux - Echantillon n° 3.

Cet acétate très visqueux est le plus polymérisé que l'on a pu examiner en solution dans le métacrésol, l'ascension due à la pression osmotique étant, aux concentrations étudiées, voisine de l'ascension capillaire et la viscosité du triacétate interdisait pratiquement l'emploi de concentrations plus élevées avec les appareils utilisés.

Les mêmes observations faites pour l'échantillon n° 2 sont valables pour ce triacétate fibreux.

Par extrapolation graphique à partir des figures 8 et 9 nous obtenons pour la concentration nulle un poids moléculaire voisin de 320.000, ce qui pour un taux d'acide acétique de 61,5% donne un degré de polymérisation approximatif de:

$$\frac{320.000}{286} = III8$$

Ordre de grandeur II00

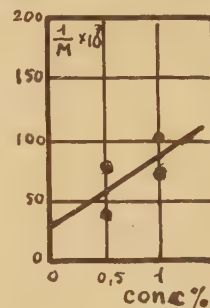


Fig. 8

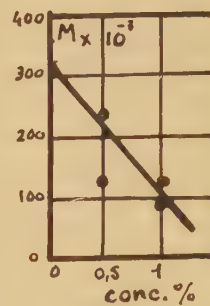


Fig. 9

B - Acétates de polyvinyle

Comme pour les acétates de cellulose, nous avons utilisé une série d'acétates de polyvinyle de poids moléculaires très différents allant du monomère à des produits de degré de polymérisation supérieur à 6.000. Nous avons ainsi employé:

1°- De l'acétate de vinyle monomère du commerce.

2°- Un acétate de vinyle très peu polymérisé, que nous avons préparé par polymérisation d'une solution diluée de monomère et que nous avons appelé: produit n° IOI.

3°- Six acétates de polyvinyle du commerce de degré de polymérisation croissants que nous avons appelés respectivement produits n° IO2-IO3-IO4-IO5-IO6 et IO7.

Parmi ces échantillons, les produits IO2 et IO3 sont polymérisés en masse et se présentent sous forme de morceaux homogènes, tandis que les produits IO4 à IO7 polymérisés en émulsion se présentent sous forme de grains de diamètres très différents, surtout les produits IO6 et IO7. Des essais préliminaires nous ayant montré que la grandeur moléculaire moyenne variait selon la taille des granules, nous avons essayé tout d'abord, pour avoir une certaine homogénéité lors des mesures, de trier grossièrement ces grains par passage entre deux tamis de mailles ap-

propriées. Cette précaution s'étant révélée insuffisante, nous avons dû préparer des solutions acétoniques que nous avons coulées en films minces pour les sécher pendant plusieurs mois à l'air.

L'acétate de vinyle monomère qui était conservé sur hydroquinone, était soigneusement rectifié avant emploi, et les solutions conservées à l'abri de la lumière; les mesures étant faites le plus rapidement possible.

Préparation du bas polymère- Produit n° IOI.

Cet échantillon, à bas poids moléculaire a été obtenu par polymérisation d'une solution acétonique de monomère à la concentration de 100 grs / litre additionnée de 1 % de peroxyde de benzoyle (par rapport au monomère), la polymérisation étant activée par exposition à 50 cm. environ d'une lampe à vapeur de mercure (Lampe "Philora" type HP 500 de la Sté Anonyme Philipps) dont le ballon de verre était enlevé pour en augmenter la puissance.

La marche de la polymérisation qui était très lente a été suivie par mesures viscosimétriques à 25°C.

Tableau I.

Durée d'insolation	Temps d'écoulement dans le viscosimètre
0	81"4
15 jours	82"
1 mois	83"5
2 mois	87"6
4 mois	115"
6 mois	287"

Nous avons ensuite ajouté un peu d'hydroquinone à la solution et nous avons chassé l'acétone à basse température et à l'abri de la lumière. Nous avons ainsi obtenu une masse plastique ayant la consistance de la cire.

DETERMINATION DE LA GRANDEUR MOLECULAIRE DE QUELQUES UNS DES PRODUITS ETUDIES

Nous avons utilisé, comme pour les acétates de cellulose, en principe chaque fois que cela était possible, la méthode osmotique; dans le cas des bas polymères présentant une diffusion importante à travers les membranes nous employons alors la méthode cryométrique.

Acétate de vinyle peu polymérisé - Produit n° IOI.

Nous avons utilisé la méthode cryométrique, avec comme solvant du I-4 dioxane soigneusement purifié par distillation sur sodium, puis par cristallisation fractionnée jusqu'à P.F=11°6

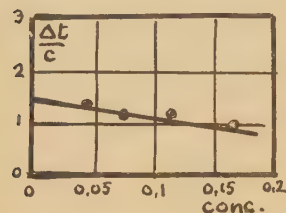


Fig. IO

Nous avons déterminé la température de solidification des solutions à diverses concentrations, toujours selon la méthode de Moulin; l'extrapolation vers la concentration zéro des valeurs de $\Delta t/c$ a été réalisée d'après la figure IO, ce qui nous a donné la valeur limite :

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta t}{c} \right) = 1,43$$

La constante du I-4 dioxane étant 4800 (24) nous avons :

$$M = \frac{4.800}{1,43} = 3.360$$

Le poids moléculaire du chaînon étant : $\text{CH}_3\text{CO}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ égal 86, le degré de polymérisation moyen de ce produit est de :

$$\frac{3.360}{86} = 39,1$$

Produit n° IO2.

On a déterminé la grandeur moléculaire de ce produit et des suivants par la méthode osmotique sur des solutions acétoniques. Des essais à concentrations différentes ont donné des résultats impossibles à extrapoler, et correspondants à des poids moléculaires manifestement erronés; nous pensons que cette anomalie provient de la présence de bas polymères qui diffusent à travers les membranes. (Voir figure II)

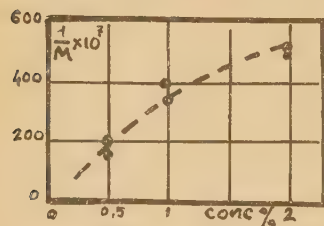


Fig. II

Produits n° IO3 et IO4.

Pour ces deux produits la détermination des pressions osmotiques à différentes concentrations dans l'acétone nous a donné des valeurs faciles à extrapoler vers la concentration nulle.

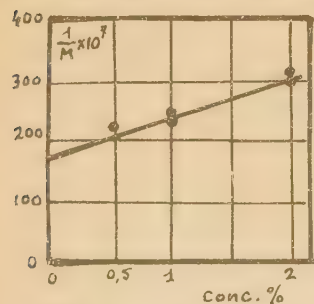


Fig. I2

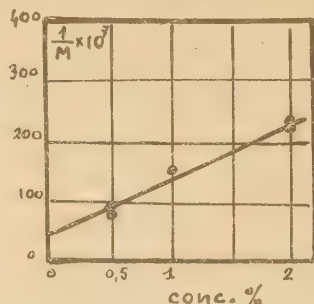


Fig. I3

Pour le produit n° IO3 (figure I2) nous obtenons :

$$\lim_{c \rightarrow 0} M = 55.600$$

soit un degré de polymérisation de :

$$\frac{55.600}{86} = 648$$

Pour le produit n° IO4 (figure I3) nous trouvons :

$$\lim_{c \rightarrow 0} M = 250.000$$

ce qui correspond à un degré de polymérisation moyen de :

$$\frac{250.000}{86} = 2.900$$

Produit n° 105.

Pour ce produit qui se trouve pratiquement à la limite des possibilités de mesure on a obtenu des résultats très irréguliers, difficiles à exploiter; la répartition moléculaire semble plus étalée que celle des autres acétates de polyvinyle étudiés, car il est impossible d'extrapoler d'une façon linéaire les courbes de M ou de I/M en fonction de la concentration. Néanmoins en combinant les extrapolations des courbes I/M et M nous pouvons avoir une idée de l'ordre de grandeur du poids moléculaire réel comme le montre les figures I4 et I5.

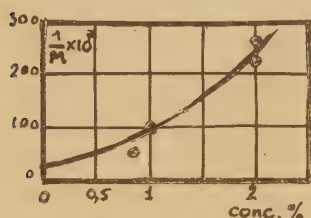


Fig. I4

La valeur limite de M ressort à:

$$\lim_{c \rightarrow 0} M = 570.000$$

ce qui correspond à un degré de polymérisation approximatif de:

$$\frac{570.000}{86} = 6.650$$

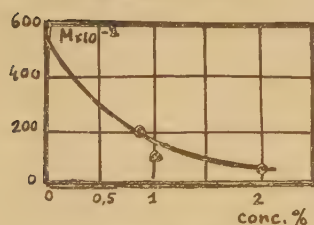


Fig. I5

Nous insistons bien sur le caractère approximatif de cette valeur, mais l'utilisons néanmoins, faute de mieux, et nous verrons plus loin qu'elle s'intègre normalement à la suite des autres valeurs des degrés de polymérisation obtenus, tant pour les dérivés vinyliques que pour les dérivés cellulosiques.

C - Chlorures de polyvinyle

Pour cette classe de produits nous avons utilisé:

- 1°- Du chlorure de vinyle monomère du commerce.
- 2°- Un chlorure de vinyle très peu polymérisé, que nous avons préparé en solution et que nous appellerons: produit n° 201.
- 3°- Un échantillon non commercial d'un bas polymère de degré de polymérisation voisin de 30 que nous désignons sous le nom de produit n° 202.
- 4°- Trois échantillons de produits commerciaux appelés respectivement produits n° 203-209-213.

5°- Trois échantillons non commerciaux de poids moléculaire assez élevés que nous désignons par les n°267-275 et 297

Préparation du bas polymère n° 201.

Ce bas polymère a été préparé en solution dans l'éther ordinaire par polymérisation, à la pression atmosphérique et température du laboratoire, du monomère en présence de rayons U.V.

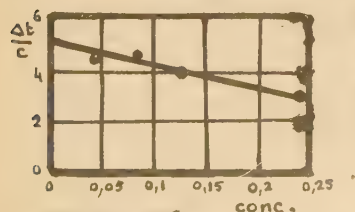
Pour cela nous avons fait barboter un lent courant de chlorure de vinyle monomère dans un ballon en Pyrex de 3 litres muni d'un réfrigérant à reflux et contenant de l'éther, en irradiant le ballon avec une lampe à vapeur de mercure semblable à celle utilisée pour la préparation de l'échantillon n°101 d'acétate de polyvinyle. (voir page 13).

Le chlorure de vinyle barbotant dans l'éther se polymérise, partie en produits insolubles qui précipitent, partie en produits solubles dans l'éther qui restent en solution; toutes les 24 heures l'éther est renouvelé. Le polymère insoluble est séparé par filtration, puis par centrifugation; l'éther est finalement chassé et nous obtenons un produit noir ayant la consistance de la poix. (Rendement inférieur à 0,5 %) Un autre essai fait en l'absence de radiations ultraviolettes donne un produit relativement fluide, de couleur jaune d'or, que nous n'avons pas examiné, la quantité obtenue étant très faible, et le rendement très inférieur au précédent.

DETERMINATION DE LA GRANDEUR MOLECULAIRE DES CHLORURES DE POLYVINYLE

Bas polymères n° 201 et 202.

Pour ces produits nous avons employé la méthode cryométrique avec comme solvant le I-4 dioxane purifié par distillation et cristallisation fractionnée. Les températures de solidification ont été déterminées à différentes concentrations selon la méthode de Moulin, ce qui nous a donné par extrapolation vers la concentration nulle les valeurs limites de $\Delta t/c$.



Pour le polymère n° 201, la valeur limite $\Delta t/c$ ressort à 4,6 d'après la figure 16, la constante du I-4 dioxane étant 4.800 (24) nous avons:

$$M = \frac{4.800}{4,6} = 1044$$

ce qui, pour un poids moléculaire du chaînon de 62,5 correspond à un degré de polymérisation de:

$$\frac{1044}{62,5} = 16,7$$

Pour le polymère n° 202 la méthode cryométrique est à la limite de ses possibilités, néanmoins nous pouvons avoir un ordre de grandeur de la limite $\Delta t/c$; l'extrapolation de la figure I7 nous donne comme limite la valeur de 1,7; soit un poids moléculaire de:

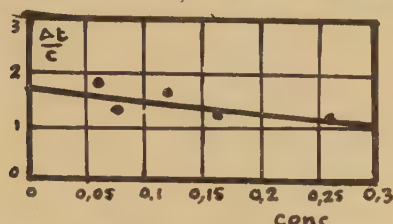


Fig. I7

$$M = \frac{4.800}{1,7} = 2.823$$

ce qui correspond à un degré de polymérisation de:

$$\frac{2.823}{62,5} = 45 \text{ environ}$$

Echantillons n° 209-2I3-267.

Pour ces trois produits on a utilisé la méthode osmotique en employant comme solvant un mélange sulfure de carbone acétone I/I en volumes (25), ce mélange ayant l'avantage de donner des solutions moins visqueuses que la cyclohexanone tout en étant moins toxique que le tétrahydrofurane qui, par ailleurs, était difficile à trouver en France entre 1942 et 1946.

Les poids moléculaires apparents ont été calculés pour chaque concentration par la relation de Van t'Hoff, et la valeur réelle déterminée pour chacun de ces produits par extrapolation des courbes I/M vers la concentration nulle.

Les échantillons n° 275 et 296 donnaient des solutions trop visqueuses pour que les mesures soient possibles avec notre appareillage par suite de leur degré de polymérisation élevé.

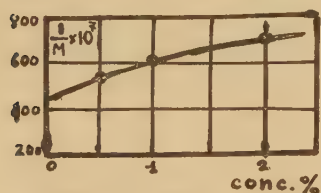


Fig. I8

Pour le produit n° 209 nous obtenons la valeur limite $M = 21.700$ par extrapolation (figure I8) ce qui correspond à un degré de polymérisation moyen de:

$$\frac{21.700}{62,5} = 347 \text{ environ}$$



Fig. I9

Pour le produit n° 2I3 la valeur limite extrapolée de la figure I9 ressort à $M = 26.000$, ce qui correspond à un degré de polymérisation moyen de:

$$\frac{26.000}{62,5} = 416 \text{ environ}$$

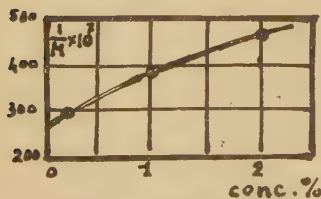


Fig. 20

Pour le produit n° 267 nous obtenons la valeur limite $M = 36.000$ (figure 20), ce qui correspond à un degré de polymérisation moyen de:

$$\frac{36.000}{62,5} = 576 \text{ environ}$$

RECOUPEMENT DES VALEURS DE LA GRANDEUR MOLECULAIRE PAR UNE METHODE INEDITE UTILISANT LES PHENOMENES DE VISCOSITE DE STRUCTURE

Jusqu'ici pour déterminer la grandeur moléculaire à partir des méthodes de viscosité on utilisait des solutions aussi diluées que possible, nous signalons ici un phénomène inverse assez curieux que nous avons observé, mais non étudié à fond et qui n'est peut être qu'une coïncidence.

Ce phénomène qui a été observé sur des solutions concentrées à 20 % et plus, affecte uniquement les viscosités dites de structure (fausses viscosités) et est d'autant plus marqué que ces fausses viscosités sont plus importantes, il s'agit là vraisemblablement d'un phénomène d'association moléculaire.

Nous avons observé qu'en ajoutant à des solutions relativement concentrées de chlorure de polyvinyle dans la cyclohexanone ou des mélanges sulfure de carbone-acétone (25), des quantités croissantes de corps tels que : diphénylguanidine, aniline ou d'autres produits à fonction amine primaire ou secondaire, sous forme de produit de réaction avec le sulfure de carbone, nous obtenions des variations périodiques de la viscosité. Le phénomène était surtout marqué avec la diphénylguanidine comme adjuvant et le mélange sulfure de carbone-acétone I/I en volumes comme solvant.

C'est ainsi qu'à 20 % de concentration notamment, nous obtenons des variations périodiques dont les minima sont obtenus par des additions de: n , $2n$, $4n$, $8n$, $16n$ etc.. de diphénylguanidine; n étant une quantité d'adjuvant (par rapport au chlorure de polyvinyle mis en oeuvre) variant d'un échantillon à l'autre.

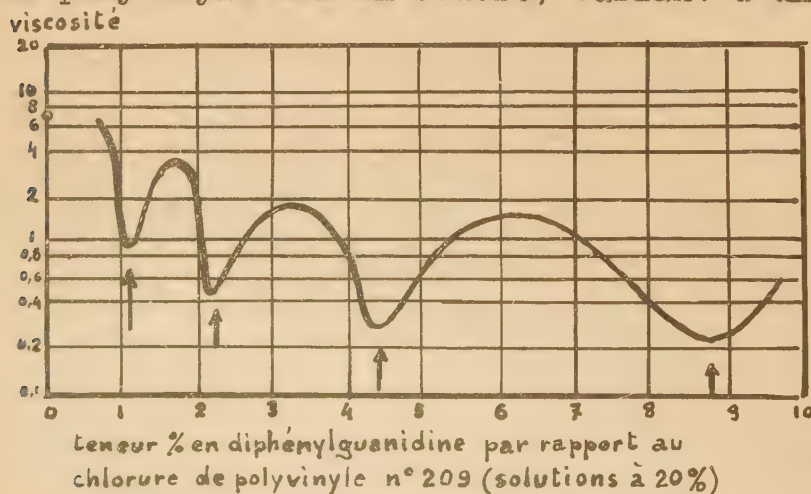


Fig. 21

Les variations de viscosité sont mises en évidence pour les échantillons n° 209 et 213 par les figures 21 et 22. Ces variations de viscosité se produisent uniquement sur la viscosité apparente (viscosité de structure) elles sont mises en évidence par les mesures du type à chute de billes, alors qu'elles ne se remar-

quent pas en mesurant la viscosité

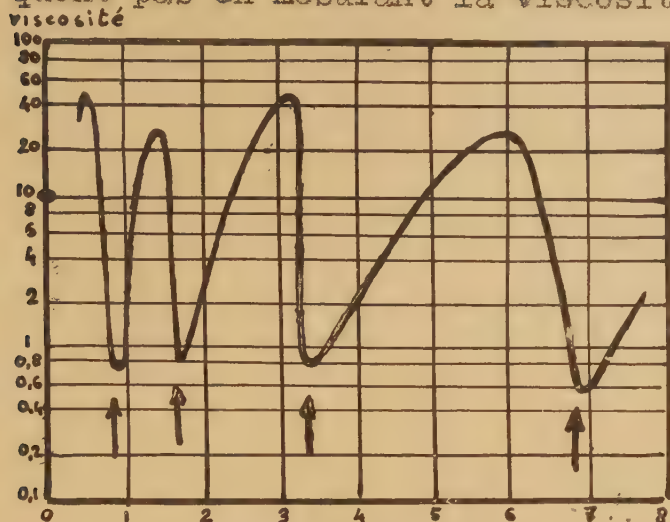


Fig. 22
teneur % en diphénylguanidine par rapport
au chlorure de polyvinyle n° 213 (solutions à 20%)

par la perte de charge en passant à vitesse constante à travers un capillaire donné.

Ces variations périodiques de viscosité qui se produisent également avec les solutions d'acétate de cellulose dans l'acétone et comme adjuvant soit la diphénylguanidine, soit des condensats d'oxyde d'éthylène, sont illimitées, aussi bien dans le sens des augmentations des teneurs en adjuvant que dans le sens de leur diminution ; nous avons pu mettre en évidence pour un acétate de cellulose jusqu'à 14 variations périodiques de la viscosité pour des addi-

tions de diphénylguanidine allant de 0,0022 % jusqu'à 9 % du poids d'acétate de cellulose.

Notre première pensée était que ces abaisséments périodiques de la viscosité étaient dus à un phénomène de solvation provoqué par l'addition à une macromolécule du polymère de I-2-4-8-16 etc... molécules de l'adjuvant et qu'il était ainsi possible de déterminer la grandeur moléculaire de la macromolécule connaissant le poids moléculaire de l'adjuvant. Le poids moléculaire ainsi déterminé peut être, soit un multiple, soit un sous multiple du poids moléculaire réel, et il est alors nécessaire de recouper cette méthode par une autre.

Le poids moléculaire est déterminé par la relation:

$$M = \left(\frac{100 \text{ m}}{n} \right) 2^x$$

Dans laquelle:

m = poids moléculaire de l'adjuvant.

n = teneur en adjuvant % par rapport au polymère provoquant un minimum de viscosité.

x = nombre entier ou fractionnaire $1/x$, d'une valeur quelconque.

C'est ainsi que nous trouvons pour les produits n° 209 et 213 les valeurs suivantes pour les quantités de diphénylguanidine produisant un maximum d'abaissement de la viscosité.

Produit n° 209 : 1,1 %
Produit n° 213 : 0,85 %) par rapport au polymère

Le poids moléculaire de la diphenylguanidine étant de 213, nous arrivons ainsi à calculer pour ces échantillons de chlorure de polyvinyle les valeurs suivantes pour les poids moléculaires, ou un multiple ou sous multiple.

$$\text{Produit n° 209} = \frac{100 \times 213}{1,1} = (19.364) 2^x$$

$$\text{Produit n° 213} = \frac{100 \times 213}{0,85} = (25.050) 2^x$$

L'incertitude de l'exposant x est levée en comparant ces valeurs de 19.364 et 25.050 avec celles que nous avons obtenues par la méthode osmotique.

Tableau 2

Chlorure de polyvinyle	M.Osmotique	M.Viscosimétrique
n° 209	21.700	19.364
n° 213	26.000	25.050

Il y aurait peut-être là une nouvelle méthode possible de détermination de la grandeur moléculaire.

D - Polyamides

Nous avons utilisé trois échantillons non commerciaux de polyéthylène adipamide ayant pour formule du chaînon:



Nous les avons appelés respectivement: produits 301-302 et 303 dans l'ordre des masses moléculaires croissantes. La détermination des masses moléculaires des superpolyamides par la méthode osmotique est très délicate, car elles contiennent des fractions diffusants à travers les membranes ce qui rend nécessaire l'emploi de membranes très peu perméables conduisant à un équilibre extrêmement lent; s'établissant en 5 à 6 semaines; ou bien une étude complète de fractionnement et détermination des poids moléculaires de chacune des fractions. La méthode par dosage des groupes terminaux, à la fois acides et basiques, est également difficile (20) par suite de la présence de solvants toujours plus ou moins acides.

N'ayant pas l'intention de faire une étude complète de ces polyamides au point de vue viscosité, mais seulement de vérifier rapidement la validité de notre relation pour cette clas-

se de polymères, nous nous sommes contentés d'utiliser, sans les vérifier, les valeurs des poids moléculaires indiquées par le fabricant et obtenues par recoupement entre les méthodes ci-dessus mentionnées.

Ces valeurs sont indiquées dans le tableau 3 ainsi que les degrés de polymérisation calculés.

Tableau 3.

Polyamides n°	M $\pm$ 10 %	P $\pm$ 10 %
301	3.100	13,7
302	7.800	34,5
303	13.900	61,5

II · SOLVANTS

Nous avons déterminé les viscosités des acétates de cellulose dans les solvants suivants :

Glycol formol.

Mélange chlorure de méthylène éthanol 90/10 en volumes.

Acétone.

Sauf pour les triacétates fibreux qui ne sont solubles que dans le mélange chlorure de méthylène éthanol.

Nous avons choisi ces trois solvants pour les raisons suivantes:

1°- Le mélange chlorure de méthylène éthanol est un excellent solvant quelque soit le taux d'acide acétique, et quelque soit le degré de polymérisation, mais c'est un solvant binaire et nous pouvions craindre des anomalies dans les viscosités.

2°- Le glycol formol est un bon solvant quelque soit le taux d'acide acétique, mais il ne dissout pas les fractions très polymérisées.

3°- L'acétone n'est solvant que pour les produits ayant des taux d'acide acétique déterminés et des degrés de polymérisation moyens, mais c'est un solvant industriel.

Pour les acétates de polyvinyle, nous avons utilisé :
Glycol formol.

Acétone.

Cyclohexanone.

Et pour les chlorures de polyvinyle:

Cyclohexanone.

Mélange sulfure de carbone acétone I/I en volumes.

Nous avons choisi ce mélange sulfure de carbone acétone I/I en volumes, car il dissout bien les chlorures de polyvinyle, surtout aux faibles concentrations, sa toxicité est très inférieure à celle du tétrahydrofurane, et la viscosité des solutions aux faibles concentrations est considérablement plus faible que celle des solutions dans la cyclohexanone dont les temps d'écoulement dans les viscosimètres courants sont prohibitifs. Il est curieux que le mélange de deux non solvants aussi caractéristiques conduise à un bon solvant; il est possible que ceci soit dû à une association moléculaire des constituants, qui donnent un azéotrope ternaire (l'acétone contenant toujours un peu d'eau) de point d'ébullition $38^{\circ}\text{C},042$ et dont la composition est donnée dans le tableau 4 ci-après: (26)(27).

Tableau 4.

	Composition de l'azéotrope	
	en poids	en volumes
Sulfure de carbone	75,21	65,7
Acétone	23,98	33,4
Eau	0,81	0,9

Ces solvants ont été choisis de façon à ce que certains dissolvent deux sortes de polymères, de manière à permettre la comparaison éventuelle des paramètres établis au cours de cette étude, et déterminer si possible des constantes spécifiques des polymères et solvants.

Dans le cas des polyamides, nous n'avons employé que le métacrésol.

PREPARATION DES SOLVANTS

Glycol formol.

Le produit industriel, qui contient toujours de petites quantités de glycol et de formaldéhyde, est distillé une première fois pour séparer la plus grande partie du glycol, puis chauffé quelques heures à reflux sur 1 % d'urée pour fixer la formaldéhyde libre, et soigneusement rectifié ($E_{750} = 73-75^{\circ}\text{C}$); l'odeur est très franche.

Mélange chlorure de méthylène-éthanol 90/10 en volumes.

Le chlorure de méthylène est lavé en plusieurs fois avec une solution aqueuse de carbonate de soude à 10 %, séché sur CO_3Na^2 anhydre, puis rectifié ($E_{750} = 39-41^{\circ}\text{C}$); l'alcool éthylique utilisé (alcool bon gout à 96°G.L.) est simplement rectifié avec soin ($E_{750} = 76^{\circ}\text{C}$). Ces deux solvants sont mélangés dans la proportion de 90/10 volumes à 15°C , de faibles variations dans cette composition (± 2) sont d'ailleurs sans aucune influence sur la viscosité relative.

Acétone.

L'acétone contient comme principale impureté 0,5% d'eau elle est soigneusement rectifiée, sans être déshydratée plus à fond.

Cyclohexanone.

Ce produit est simplement rectifié deux fois de suite ($E_{750} = 155-158^{\circ}\text{C}$).

Mélange sulfure de carbone acétone 1/1 en volumes.

Ce solvant est préparé par simple mélange des 2 constituants, la précision de mesure des volumes n'a pas besoin d'être très grande; des essais préliminaires nous ont, en effet, montré que les valeurs de la viscosité relative sont identiques pour des teneurs en sulfure de carbone allant de 45 à 55% en volumes.

Le sulfure de carbone est lavé à l'eau séché sur CO_3Na^2 anhydre, puis rectifié ($E_{750} = 39-41^{\circ}\text{C}$).

Métacrésol.

Ce produit est simplement rectifié deux fois de suite. ($E_{750} = 195-200^{\circ}\text{C}$) Il est conservé à l'abri de la lumière.

PREPARATION DES SOLUTIONS

Les solutions sont préparées en dissolvant à froid sur la secoueuse un poids déterminé de polymère dans 100^{cc} du solvant considéré, après dissolution complète la solution est, le cas échéant, abandonnée à la décantation de manière à laisser déposer les quelques particules pouvant rester en suspension, puis la solution parfaitement limpide est soutirée.

Dans le cas particulier du chlorure de vinyle monomère les solutions sont préparées par un barbotage lent du gaz dans le solvant considéré refroidi à -20°C environ, les bulles de gaz étant en pratique complètement absorbées, ce qui évite tout entraînement du solvant. La concentration est alors mesurée par l'augmentation de poids. La conservation, nécessairement de faible durée, les manipulations et, en particulier, le remplissage du viscosimètre sont faits à une température de -12 à -15°C. Nous avons remarqué d'ailleurs que les solutions de chlorure de vinyle monomère, aux concentrations étudiées, ne présentent pas aux températures ordinaires de tension de vapeur importante.

III - MESURES DES VISCOSITES

Nous avons déterminé la viscosité relative des diverses solutions étudiées, c'est à dire le rapport de la viscosité de la solution à la viscosité du solvant:

$$\eta_r = \frac{\eta_{\text{solution}}}{\eta_{\text{solvant}}}$$

Ces viscosités ont été mesurées à des concentrations comprises entre 0,05 et 10 grammes par litre pour les solutions d'acétate de cellulose qui ont servi à établir l'essentiel de notre étude, et entre 1 et 10 grammes par litre seulement pour les solutions des autres polymères; toutefois pour les très bas polymères nous avons étendu ces concentrations jusque vers 50 grammes par litre.

Les mesures ont été faites pour chaque solution à différentes températures, comprises en général entre 10° et 45°C, et cela avec deux viscosimètres différents et sous différents gradients de vitesse.

De la valeur de cette viscosité relative nous avons

déduit d'une part la viscosité spécifique:

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1$$

et d'autre part le rapport de la viscosité relative d'un polymère à la viscosité relative du monomère dans les mêmes conditions de température et de concentration:

$$\frac{\eta_r \text{ polymère}}{\eta_r \text{ monomère}} - 1$$

que nous avons appelé viscosité propre et désigné par le symbole

$$\eta_{\pi}$$

Les bases théoriques ayant permis l'établissement de cette nouvelle forme de la viscosité sont données au 2ème chapitre de la seconde partie de cette étude.

VISCOSIMETRES UTILISES

Les mesures de viscosité ont été faites avec deux viscosimètres différents et sous des dépressions variables de manière à faire varier le gradient de vitesse dans d'assez grandes limites. Les viscosimètres que nous avons utilisés sont: l'un du type Ostwald (viscosimètre I), l'autre du type décrit dans le fascicule I88 de la "British Standard Institution" de 1937 pages 9 à 11 sous le numéro I, et que nous avons désigné dans notre travail sous le nom de viscosimètre 2.

Leurs caractéristiques sont:

Tableau 5.

	Viscosimètres	
	N°1	N°2
Diamètre du capillaire	0cm050	0cm066
Longueur du capillaire	9cm1	10cm5
Capacité du bulbe supérieur	1cc65	8cc2
Hauteur moyenne de la colonne liquide	7cm7	8cm75

Nous avons vérifié que pour les temps d'écoulement des divers solvants dans ces viscosimètres, le régime d'écoulement était bien laminaire et non turbulent, et cela aux diverses températures des essais en remplissant le bulbe supérieur avec de l'éther ordinaire coloré, le reste de l'appareil contenant de

l'éther incolore, le filet liquide était ainsi rendu visible à la sortie du capillaire. Pour des temps d'écoulement de 60 à 70 secondes, vitesse de 0,16 centimètre cube par seconde, le filet liquide est bien régulier, nous sommes donc bien dans les conditions requises pour l'écoulement.

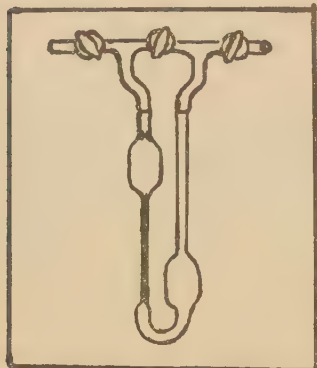


Fig. 23

Ces viscosimètres sont munis d'un système à trois robinets solidement raccordé permettant d'opérer sous différentes pressions ou dépressions (voir figure 23), et de mesurer les viscosités des solutions de chlorure de vinyle monomère sans perte de gaz.

APPAREILLAGE DE MESURE

Le dispositif que nous avons utilisé pour avoir une température et une pression déterminée constante pendant la durée des essais est illustré par la figure 24 ci dessous.

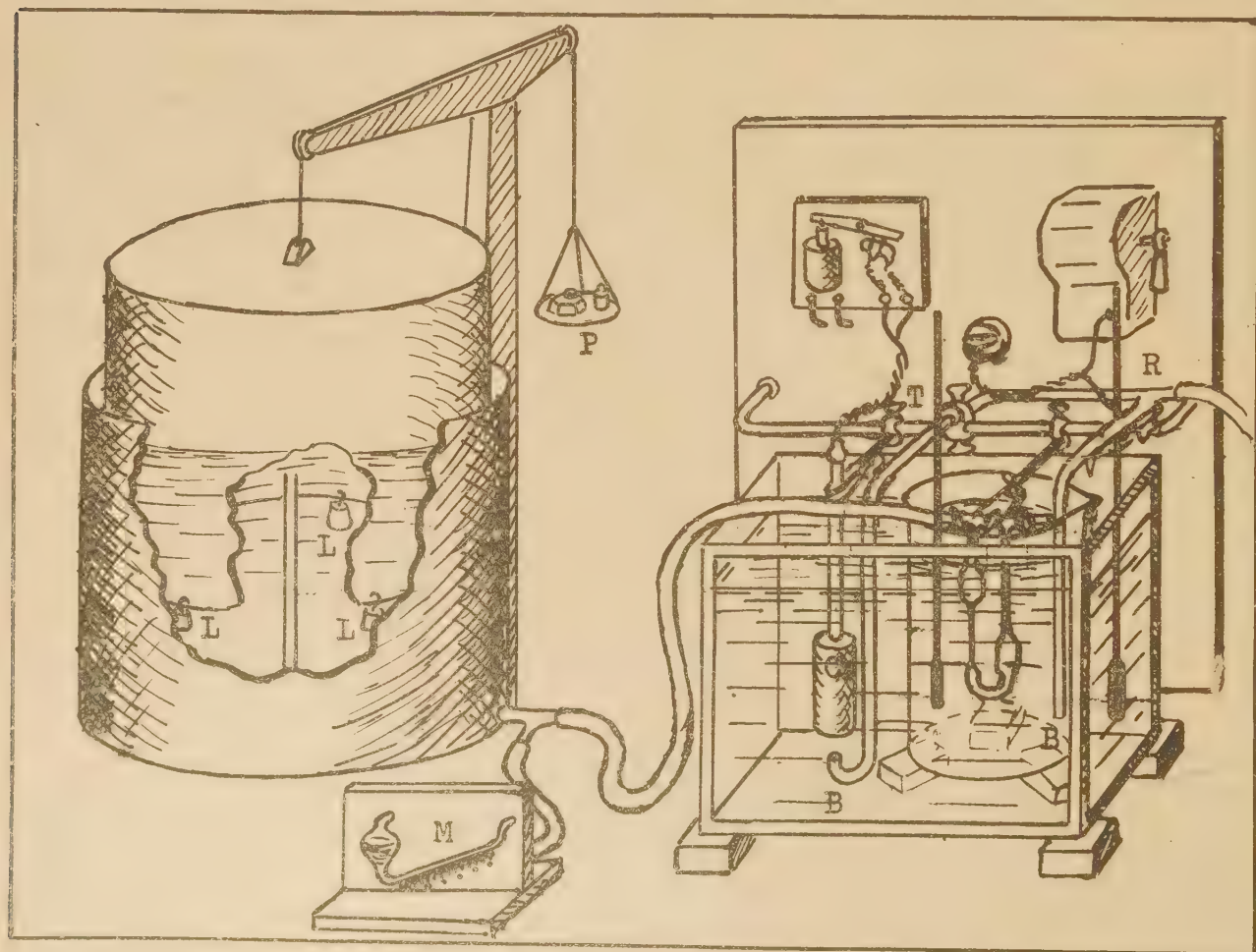


Fig. 24

L'appareil se compose d'un gazomètre dont la cloche de 50 litres est lestée à la partie inférieure de masses de plomb "L" régulièrement réparties, destinées à assurer la stabilité et donner la pression maximum désirée (environ 50mm d'eau). La partie supérieure de la cloche est suspendue à un petit cable très souple et très solide constitué par une dizaine de crins "NYLON" passant sur un système de poulies n'offrant que le minimum de résistance, l'autre extrémité du cable est fixée à un plateau "P", ce système est destiné à équilibrer plus ou moins le lest de la cloche de manière à faire varier la pression.

La pression est mesurée au moyen d'un manomètre "M" à branche inclinée donnant une précision de 1/10ème de mm d'eau, ce que l'on demande à ce système, ce n'est pas tant la précision dans la mesure de la pression, que la constance de celle-ci pendant les mesures; le volume d'air contenu dans la cloche du gazomètre de l'ordre de 30 à 40 litres et la quantité consommée à chaque mesure n'étant que d'une vingtaine de centimètres cubes permet à ce système une constance de pression largement suffisante.

Les mesures viscosimétriques sont effectuées dans un thermostat constitué par une cuve parallélépipédique en glaces à faces parallèles de 35 litres de capacité environ contenant à l'intérieur un récipient cylindrique de 3 litres en verre (vase à précipiter), ce vase "V" repose sur le fond de la cuve par l'intermédiaire de 3 morceaux de brique. Le chauffage est assuré par un ou deux thermo-plongeurs "C" de 300 watts placés dans la grande cuve, le brassage étant assuré par un barbotage d'air comprimé "B" à la fois dans la cuve externe et dans la cuve interne formée par le vase à précipiter.

La température est régularisée au moyen d'un thermomètre régulateur réglable "Prolabo", agissant sur les thermo-plongeurs au moyen d'un relai; ce régulateur est placé dans la grande cuve, la température est contrôlée dans la cuve interne au moyen d'un thermomètre "T" au 1/10ème de degré. La température varie de $\pm 0,1$ dans la cuve externe, et dans la cuve interne où sont faites les mesures de viscosité, la constance de la température est assurée à $\pm 0,05$; cette grande précision est nécessaire pour éviter une trop grande dispersion des résultats, surtout aux très faibles concentrations.

MESURE DES VISCOSITES PROPREMENT DITES

En général les viscosités sont mesurées à des concentrations allant de 0,05 à 10 grammes par litre, atteignant pour des produits peu visqueux 20 et même 40 grammes par litre pour le pentacétate de glucose.

Les viscosités relatives sont pratiquement déterminées par la relation:

$$\eta_r = \frac{t \text{ solution} \times d \text{ solvant}}{t \text{ solvant} \times d \text{ solution}}$$

t = temps d'écoulement mesuré en 1/10èmes de seconde.

d = densité.

Les solutions étant très diluées, les différences de densité entre solvant et solutions sont faibles, nous avons en effet dans le cas du glycol formol par exemple:

$d_{1,}$ solvant : 1,083

$d_{1,}$ solution à 10 grammes par litre: 1,084

$d_{1,}$ solution à 20 grammes par litre: 1,086

Dans le cas le plus défavorable de la viscosité spécifique, si nous négligeons cette correction de densité nous avons les erreurs suivantes pour des concentrations de 10 grammes par litre (Acétates de cellulose).

2,11% pour l'acétate de cellohexaose.

0,26% pour la fraction soluble dans le mélange acétone-eau 60/40

0,16% pour la fraction soluble dans l'acétate d'éthyle

0,13% pour l'échantillon n° 1 non fractionné.

0,12% pour la fraction insoluble dans l'acétate d'éthyle.

0,10% pour le triacétate de cellulose échantillon n° 2

Sauf dans le cas de l'acétate de cellohexaose, l'ordre de grandeur est le même que celui des erreurs expérimentales ; nous ne ferons donc la correction que dans le cas de l'acétate de cellohexaose (ou des autres produits très peu visqueux) dans les autres cas, nous utiliserons la formule simplifiée :

$$\eta_{rel} = \frac{t \text{ solution}}{t \text{ solvant}}$$

Dans le cas de la viscosité propre :

$$\eta_r = \frac{\eta \text{ solution polymère}}{\eta \text{ solution monomère}} - 1$$

les concentrations des solutions du polymère et du monomère étant par définition identiques, il n'y a pas de correction.

Cas particulier des acétates de cellulose
Influence du taux d'acide acétique

Comme l'a montré ELUD (28), la viscosité spécifique, qui est une fonction de la longueur des chaînes cellulosiques, ne dépend que des restes cellulosiques, l'acide acétique combiné jouant en quelque sorte un rôle de diluant.

Si nous voulons comparer entre elles les viscosités de produits de titre en acide acétique différents, nous sommes conduit à affecter ces valeurs de la viscosité d'un facteur correctif dépendant de ce titre.

Mais cette correction ne peut être faite que lorsque les groupes acétyle combinés ne modifient pas la longueur de la chaîne moléculaire; en principe elle n'est donc pas possible lorsque les groupes acétyle sont fixés en bout de chaîne. Il est à priori impossible dans un acétate de cellulose de savoir si des groupes acétyle sont fixés en bout de chaîne, mais dans le cas des hauts polymères la modification de longueur qui peut en résulter est faible vis à vis de la longueur de la chaîne moléculaire proprement dite; cette augmentation de longueur correspondant approximativement dans le cas de la saturation des deux extrémités de la chaîne à une augmentation fictive d'un chaînon glucose supplémentaire.

Cette modification de longueur, qui peut être négligée lorsqu'elle ne dépasse pas 2 % (cas d'un polymère de degré de polymérisation 50) n'est pas acceptable pour les bas polymères, et surtout pour le plus bas de tous: le pentacétate de glucose.

Les figures 25 et 26 ci dessous montrent les encombrements respectifs du pentacétate de glucose et du chaînon élémentaire du triacétate de cellulose (monomère théorique).

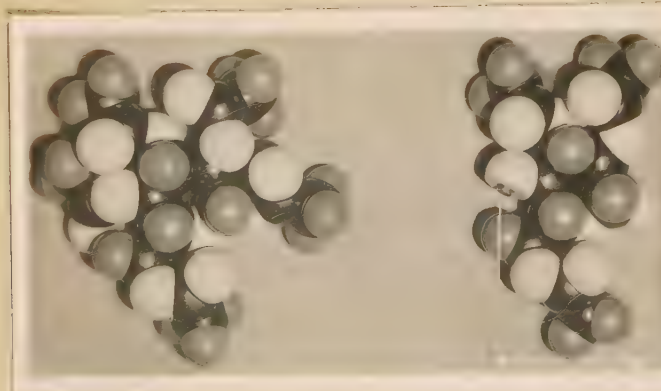


Fig. 25

Fig. 26

Ces modèles moléculaires ont été construits à partir d'éléments d'origine américaine (29) établis en tenant compte des distances inter atomiques et des angles de valences donnés dans la littérature scientifique. (30)(31)(32)

La comparaison des figures 25 et 26 montre que dans le cas du pentacétate de glucose il n'est pas possible d'appliquer une correction qui ne soit pas fantaisiste, la molécule n'étant pas linéaire.

La viscosité du pentacétate de glucose étant un élément du calcul de la viscosité propre auquel nous ne pouvons appliquer de facteur correctif, ce dernier ne porte que sur la viscosité du polymère; la valeur de la viscosité propre ainsi déterminée ne correspondra pas exactement à la valeur qu'elle devrait avoir si polymère et monomère avaient le même titre en acide acétique; mais elle n'en diffèrera dans tous les cas que par un coefficient qui s'intégrera en fin de compte dans les constantes que nous établirons lors de la détermination des formules donnant à partir des mesures de viscosité la valeur de la grandeur moléculaire.

Une remarque analogue doit être faite dans le cas de l'acétate de vinyle monomère dont la longueur $\text{CH}_3\text{CO}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ est beaucoup plus grande que celle du chaînon élémentaire $-\text{CHR}-\text{CH}_2-$.

Etablissement d'un facteur correctif en fonction du titre en acide acétique

L'acide acétique jouant en quelque sorte un rôle de diluant dans le cas des hauts polymères cellulosiques la correction doit porter uniquement sur la concentration.

La concentration brute mise en oeuvre doit donc être affectée d'un facteur correctif dont la valeur est conditionnée, d'une part par le titre en acide acétique de l'échantillon considéré, et d'autre part par le titre en acide acétique de référence; cette dernière valeur pouvant être choisie arbitrairement entre 0 et 62,5 (cas du triacétate de cellulose complètement estérifié). Nous avons pris comme taux d'acide acétique de référence la valeur de :

$$54,5 \% \text{CH}_3\text{COOH}$$

qui correspond au titre des acétates de cellulose les plus couramment utilisés dans l'industrie.

Considérons la saponification d'un acétate de cellulose que nous pouvons écrire sous la forme :



En exprimant le titre en $\text{CH}_3\text{COOH} \%$ par rapport à l'acétate de cellulose, la teneur en % des restes cellulosiques de ce dernier est donné par la relation :

$$100 - \left(T \frac{\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}}{\text{CH}_3\text{COOH}} \right)$$

dans laquelle "T" représente le titre ($\text{CH}_3\text{COOH} \%$) de l'acétate utilisé. En passant par les poids moléculaires nous obtenons :

$$100 - \left(T \frac{60-18}{60} \right)$$

$$100 - 0,7 T$$

Pour amener la concentration en restes cellulosiques d'un acétate de cellulose de titre "T" à la concentration qu'il aurait pour un titre en acide acétique de 54,5 % le facteur de correction est donné par :

$$\frac{100 - (0,7 \times 54,5)}{100 - (0,7 T)}$$

$$\frac{61,85}{100 - (0,7 T)}$$

Nous avons trouvé que pour les différentes fractions de l'acétate de cellulose échantillon n° I; les facteurs de correction sont très voisins de 1, l'écart maximum de 1,0112 à 0,9948 n'est que de 1,6 %, c'est à dire de l'ordre de grandeur des erreurs d'expériences, nous jugeons donc inutile de faire la correction dans ces cas, mais l'appliquerons pour l'acétate de cellohexaose et pour les triacétates de cellulose.

Pour éviter de surcharger cette étude par de trop nombreux tableaux de chiffres, nous ne donnons pas, en règle générale, de résultats expérimentaux, ceux-ci étant illustrés d'une manière suffisamment explicite par les nombreux diagrammes reproduits au cours de cet exposé.

Deuxième Partie

I - EXAMEN DES PRINCIPALES RELATIONS PROPOSEES ENTRE LA CONCENTRATION ET LA VISCOSITE SPECIFIQUE OU RELATIVE

Pour cette étude nous utilisons les valeurs de la viscosité spécifique des solutions dans le glycol formol pour les raisons déjà exposées au chapitre précédant. Nous avons calculé les valeurs de la viscosité spécifique, ainsi que les valeurs de η_{sp}/c , pour les différents polymères; en effectuant la correction de titre en acide acétique pour l'acétate de cellohexaose et pour le triacétate de cellulose échantillon n° 2.

RELATION ENTRE η_{sp} ET LA CONCENTRATION

a)-Relation de Standinger.

H. Staudinger (33)(34) avait le premier émis l'hypothèse qu'aux faibles concentrations la viscosité spécifique était proportionnelle à la concentration, c'est à dire que :

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K$$

On savait que cette relation n'était pas valable pour les concentrations élevées, et comme les mesures aux très faibles concentrations étaient délicates et peu précises, on admettait que les mesures de la viscosité spécifique devaient être effectuées aux concentrations de 1 ou 2 grammes de corps dissous par litre de solvant.

Nous avons voulu nous rendre compte si cette hypothèse était vérifiée pour les concentrations inférieures à 2 grammes par litre, et les figures 27 et 28 ci-après, relatives à

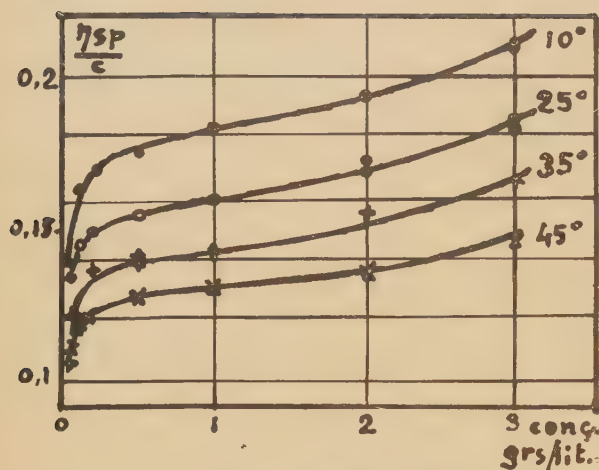


Fig. 27

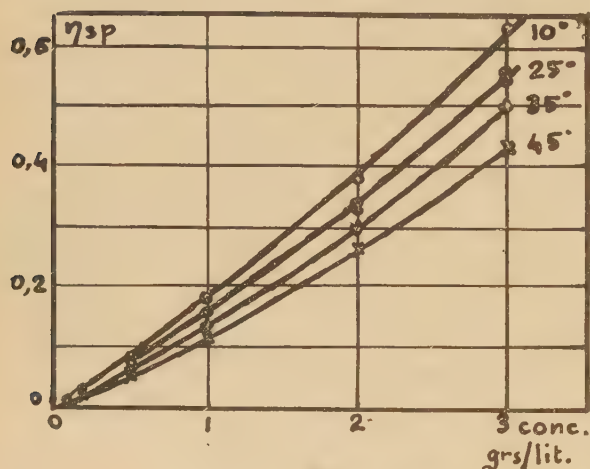
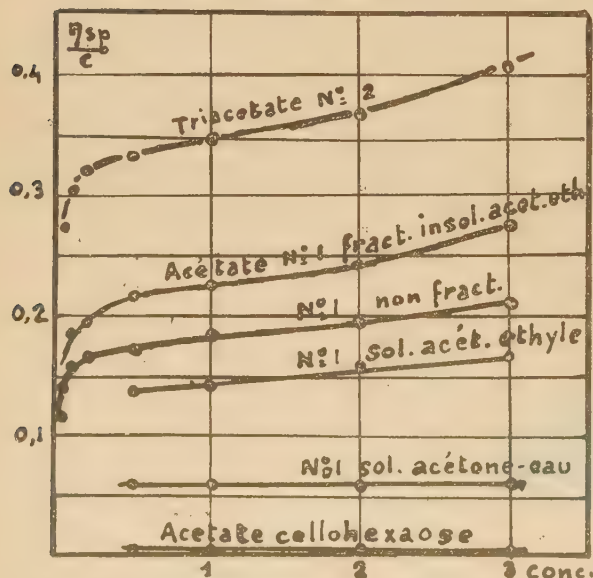


Fig. 28



(solutions dans le glycol formol à 10°C) Fig. 29

l'acétate de cellulose échantillon n° 1 non fractionné en solutions à différentes concentrations dans le glycol formol aux températures de 10 - 25 - 35 et 45°C montrent que, ni la viscosité spécifique, ni le rapport η_{sp}/c ne sont des fonctions linéaires en dessous de 2 grammes par litre.

L'expression η_{sp}/c n'est pas une fonction simple de la concentration, car les courbes présentent un point d'inflexion nettement caractérisé, il ne s'agit certainement pas d'erreurs expérimentales car pour un grand nombre d'essais elles se compenseraient dans une certaine mesure et la concavité des courbes ne serait pas toujours tournée dans le même sens.

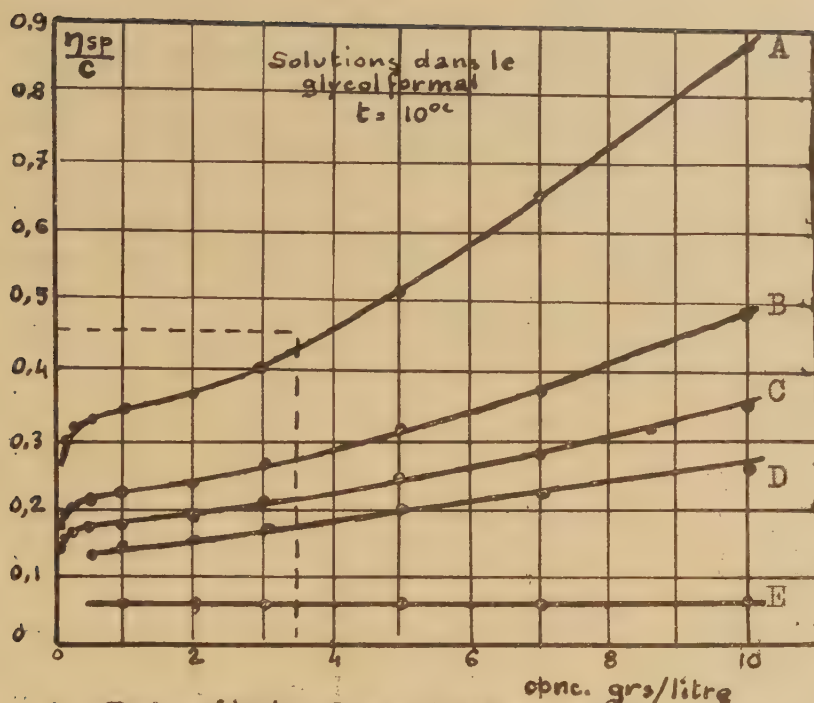
Les figures 29 et 30 nous montrent que le même phénomène se produit pour les différents acétates de cellulose étudiés, l'inclinaison générale des courbes diminue lorsque le degré de polymérisation du corps dissous diminue, les courbures s'atténuent, mais le point d'inflexion persiste.

Cette constatation nous amène à conclure que l'expression:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K$$

est une fiction théorique acceptable seulement pour des produits peu polymérisés, qui ne se rencontrent qu'accidentellement dans les industries des textiles artificiels et des plastiques, et cela seulement aux faibles concentrations.

Le type de courbes présentant un point d'inflexion que nous trouvons expérimentalement ne peut être aisément transformé en droite



- A- Triacétate de cellulose n°2
 B- Acétate n°I fraction insoluble dans l'acétate d'éthyle.
 C- Acétate n°I non fractionné
 D- Acétate n°I fraction soluble dans l'acétate d'éthyle.
 E- Acétate n°I fraction soluble dans le mélange acétone eau.

Fig. 30

centrations et cela d'une façon d'autant plus marquée que le degré de polymérisation est plus élevé.

Les mesures expérimentales étant de moins en moins précises lorsque la concentration diminue, il est impossible de dire à priori si les courbes convergent à l'origine des coordonnées, ou au contraire si elles coupent l'axe des ordonnées; nous sommes allé jusqu'à la concentration de 0,05 gramme par litre sans lever l'indétermination, et à cette concentration les différences entre les temps d'écoulement des collodions et du solvant sont de l'ordre de quelques dixièmes de seconde.

Comme d'autre part l'extrapolation graphique simple ne peut pas être appliquée dans ce cas nous avons eu recours pour trancher la question au procédé graphique suivant:

I°-Nous avons tout d'abord supposé que les courbes convergeaient toutes à l'origine des coordonnées, et que la fonction $f(c)$ était indépendante de la température.

Nous avons alors tracé les droites joignant l'origine des coordonnées avec les points figuratifs de η_{sp}/c à la con-

nous avons essayé de porter η_{sp}/c ou bien $\log(\eta_{sp}/c)$ en fonction de la concentration, mais dans tous les cas le point d'inflexion persiste bien que les courbures soient atténuées.

La relation η_{rel}/c en fonction de la concentration donne également une courbe présentant un point d'inflexion.

b)-Essai de redressement graphique des courbes η_{sp}/c en fonction de la concentration.

Si nous examinons les courbes traduisant η_{sp}/c en fonction de la concentration, nous constatons que les courbes s'infléchissent très fortement pour les faibles con-

centration de 10 grammes par litre dans le cas du triacétate échantillon n° 2, le plus polymérisé des produits examinés en solution dans le glycol formol (voir figure 31). Nous avons ensuite reporté les points représentatifs de η_{sp}/c sur ces droites, ce qui nous a donné une échelle variable pour la fonction $f(c)$.

Nous constatons que nous obtenons pour la fonction $f(c)$ quatre courbes d'allure semblable, ce qui semble déjà indiquer

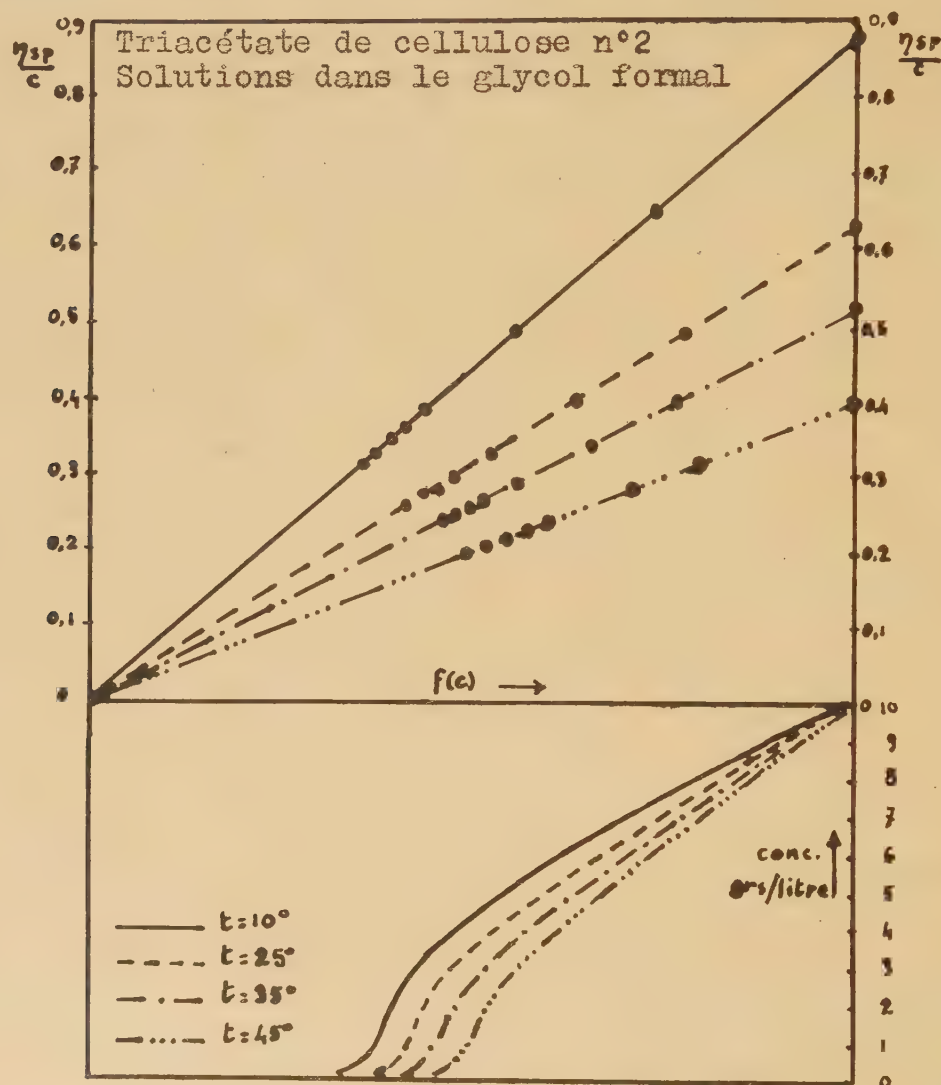


Fig. 31

que les courbes η_{sp}/c en fonction de la concentration ne concourent pas à l'origine des coordonnées.

2°-Nous avons alors pris pour $f(c)$ successivement les quatre courbes obtenues précédemment, et nous avons porté graphiquement η_{sp}/c en fonction de $f(c)$, les points obtenus se situent pratiquement sur des droites (voir figure 32), et nous observons que:

a)- Pour chaque fonction de la concentration $f(c)$ les droites obtenues pour les différentes températures **concourent** en un même point qui n'est pas situé sur l'axe des abscisses.

b)- L'ordonnée du point de convergence des droites est le même quelque soit la courbe $f(c)$ utilisée.

Ces faits nous montrent que:

a)- Les courbes η_{sp}/c en fonction de la concentration

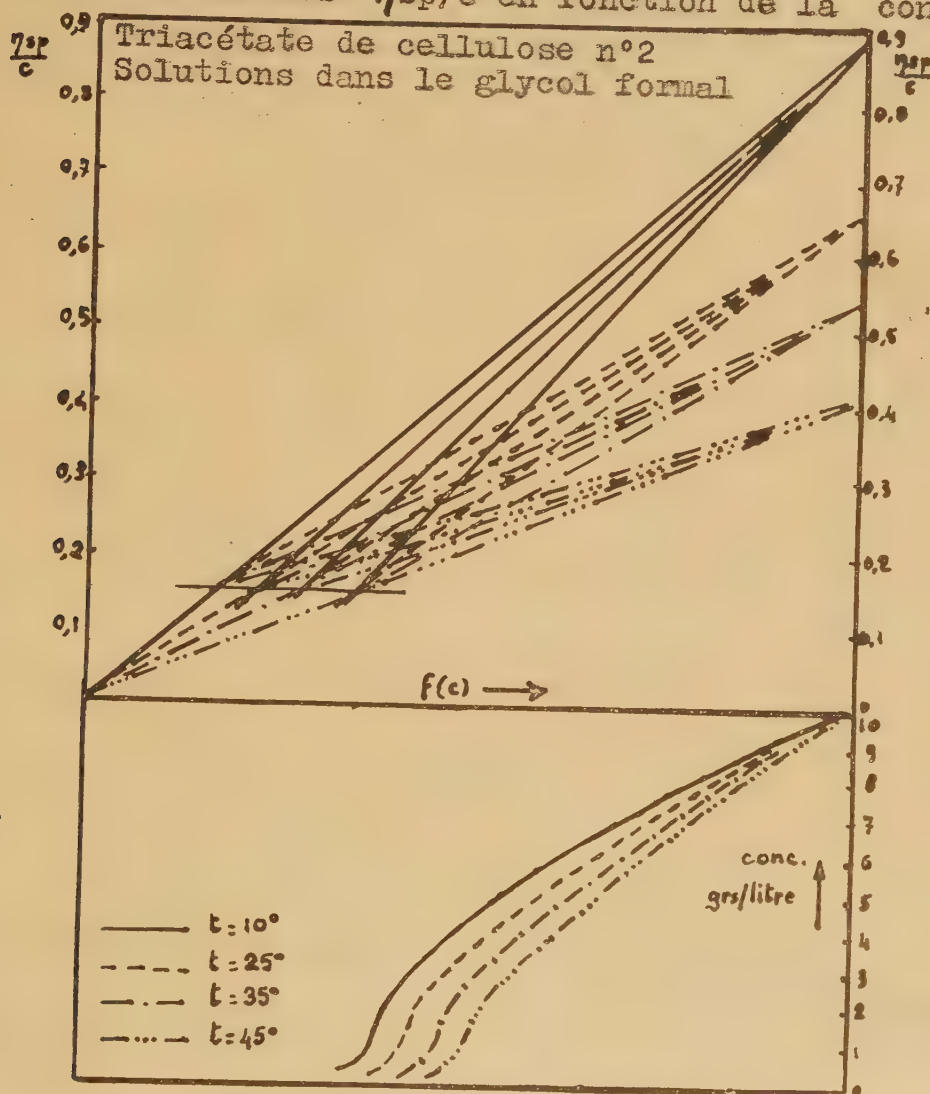


Fig. 32

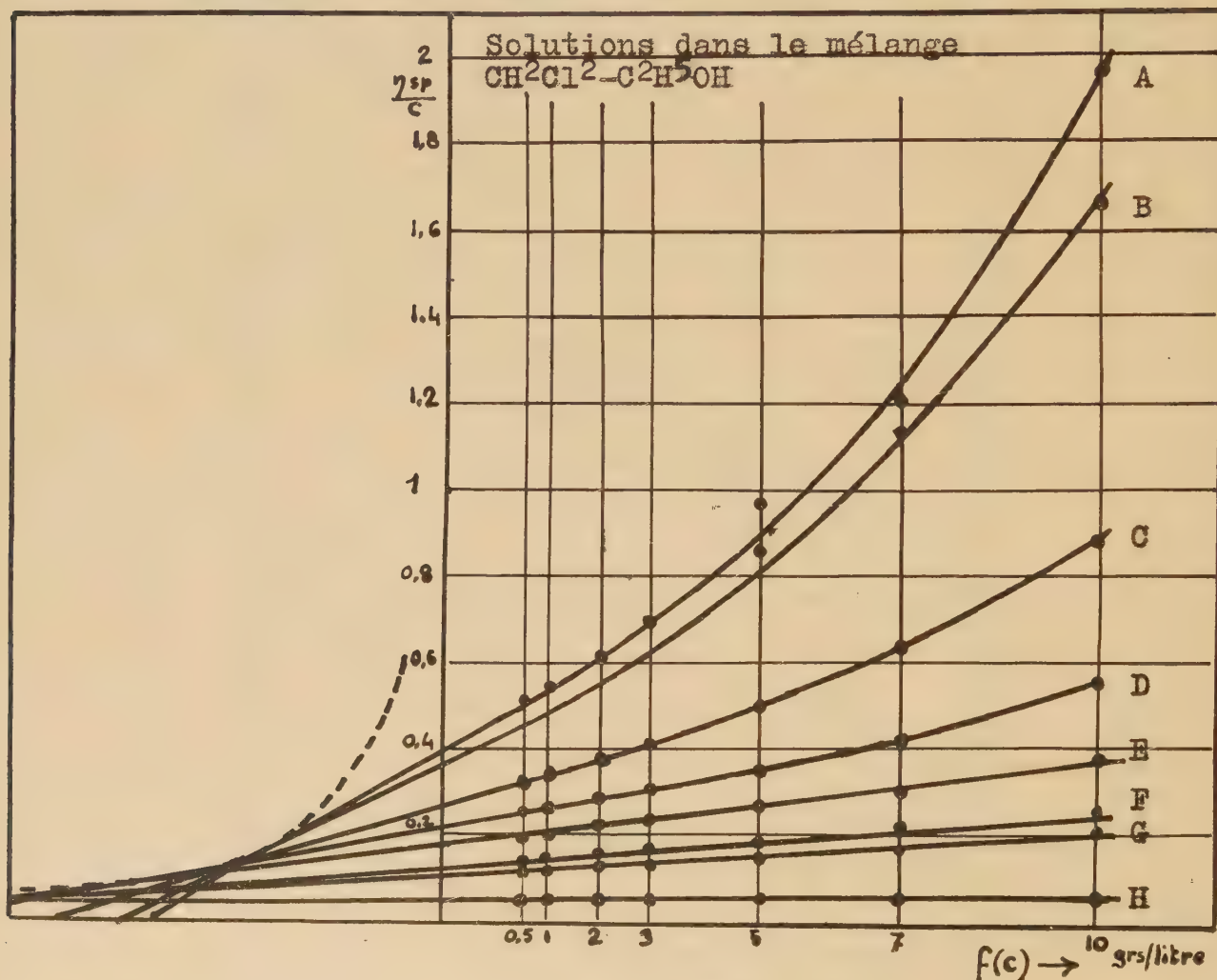
couper l'axe des ordonnées.

β)- Les courbes η_{sp}/c en fonction de la concentration à différentes températures convergent toutes en un point situé sur l'axe des ordonnées, autrement dit la limite vers la concentration zéro de η_{sp}/c est indépendante de la température.

γ)- La fonction $f(c)$ est indépendante de la température des mesures.

3°- Nous avons ensuite porté sur le même diagramme les valeurs de η_{sp}/c en fonction de $f(c)$ pour des produits de différents degrés de polymérisation, de façon à obtenir des droites représentatives pour les produits de degré de polymérisation moyen. Nous constatons alors que lorsque le degré de polymérisation croît, les droites se transforment en courbes dont la concavité tournée vers le haut augmente avec le degré de polymérisation. (Figure 33).

Si nous essayons de redresser les courbes représentatives des produits très polymérisés, les courbes des produits à



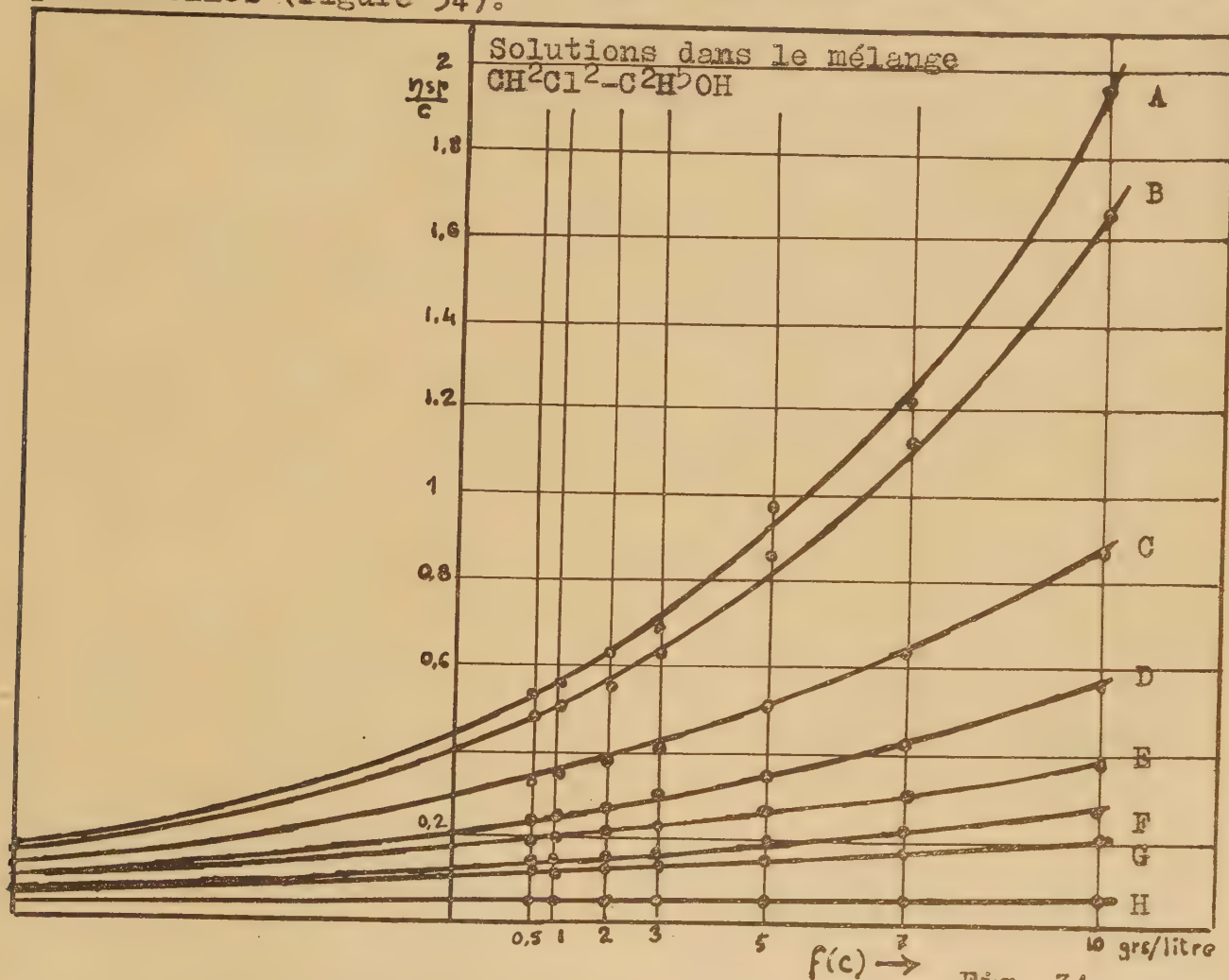
- | | |
|---|--------------------|
| A- Triacétate n° 4 | B- Triacétate n° 5 |
| C- Triacétate n° 3 | D- Triacétate n° 2 |
| E- Acétate n° I, fraction insoluble dans l'acétate d'éthyle. | |
| F- Acétate n° I non fractionné. | |
| G- Acétate n° I, fraction soluble dans l'acétate d'éthyle. | |
| H- Acétate n° I, fraction soluble dans le mélange acétone eau | |

Fig. 33

bas degré de polymérisation présentent alors une concavité tournée vers le bas. Il semble que nous soyons en présence de courbes de la forme:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K f(c)$$

et que nous n'ayons réussi qu'à éliminer le point d'inflexion sans faire disparaître la courbure générale. L'extrapolation des courbes représentatives au delà de la valeur $c=0$ ne devrait pas se faire selon des droites (Figure 33) mais selon des courbes exponentielles (Figure 34).



Il ne serait pas commode d'utiliser les logarithmes:

$$\log \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) = K' f(c)$$

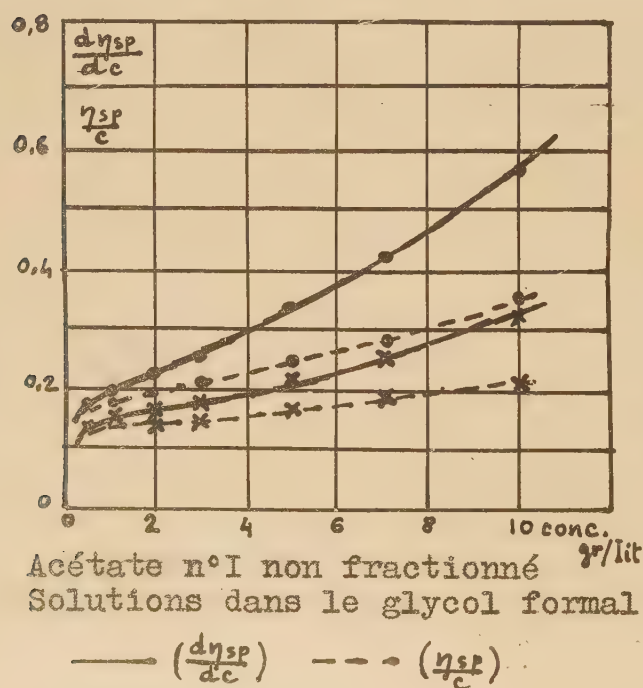
car η_{sp}/c peut varier dans des limites très éloignées (théoriquement de zéro à l'infini), et dans le cas qui nous occupe de 0,0048 pour l'acétate de cellobiose jusqu'à plusieurs unités pour les produits fortement polymérisés d'une part, et que d'autre

tre part, nous remarquons que les courbes de la figure 33, si elles sont prolongées, sont tangentes à une autre courbe qui, comme nous le verrons plus loin, est une hyperbole équilatère; dans ce cas l'emploi des logarithmes compliquerait singulièrement le problème. De plus il est impossible d'utiliser également le logarithme de la concentration, ce qui reporterait les valeurs pour la concentration nulle à l'infini.

c)- Relation entre le coefficient angulaire $d\eta_{sp}/dc$ et la concentration.

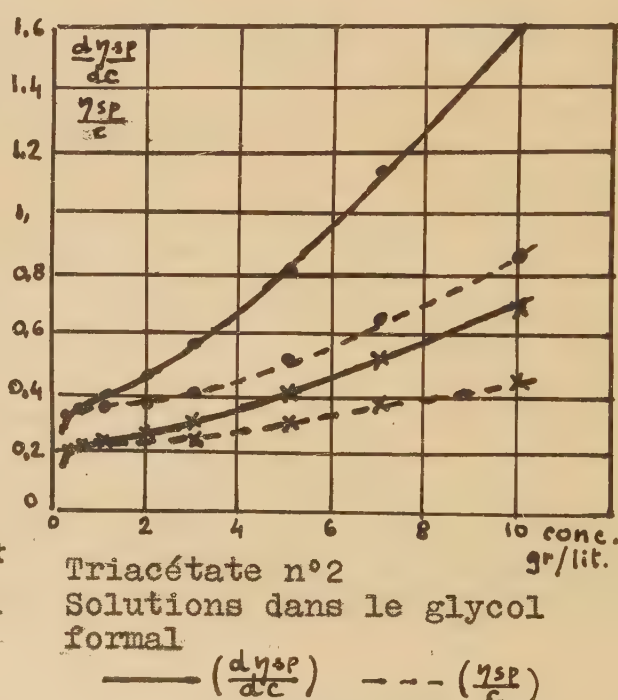
Si au lieu de prendre η_{sp}/c nous portons le coefficient angulaire $d\eta_{sp}/dc$ en fonction de la concentration, nous trouvons pour $d\eta_{sp}/dc$ des valeurs plus élevées que pour η_{sp}/c , l'écart est d'autant plus grand que la concentration est plus forte, à la concentration limite $C \rightarrow 0$ les deux valeurs se confondent.

Nous remarquons, que dans ce cas encore, nous obtenons une courbe semblable à celle de η_{sp}/c en fonction de la concentration et qui présente également un point d'inflexion comme le montrent les figures 35 et 36.



• $t=10^\circ$ x $t=45^\circ$

Fig. 35



• $t=10^\circ$ x $t=45^\circ$

Fig. 36

La substitution des valeurs $d\eta_{sp}/dc$ aux valeurs η_{sp}/c entraîne des calculs supplémentaires sans donner en fonction de la concentration une relation plus simple.

CALCUL DE LA VALEUR LIMITE DE L'EXPRESSION $\frac{\eta_{sp}}{c}$

Tous les auteurs qui ont étudiés le calcul des masses moléculaires par voie viscosimétrique sont d'accord pour admettre que la valeur:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)$$

est une fonction simple de la masse moléculaire, mais la difficulté réside toutefois dans le calcul de cette valeur qui n'est pas accessible directement par voie expérimentale. Nous allons passer rapidement en revue les principales formules proposées à cet effet; c'est à dire les relations de:

Schultz & Blaschke.
Govaerts & Smets.
Taylor.

Relation de Schultz & Blaschke entre η_{sp}/c et η_{sp} .

Schultz & Blaschke (35) avaient remarqué en étudiant la relation de Staudinger, que pour le polyméthacrylate de méthyle en solution dans le chloroforme, la relation liant η_{sp}/c à η_{sp} lorsque l'on fait varier la concentration à laquelle sont faites les mesures était une fonction linéaire pouvant se traduire par l'équation suivante :

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) = \frac{\eta_{sp} / c}{1 + K_{\eta} \eta_{sp}}$$

Les figures 37 et 38 nous montrent que dans le cas de l'acétate de cellulose, cette relation n'est pas valable, nous obtenons dans tous les cas une courbe dont la concavité est tournée vers le bas.

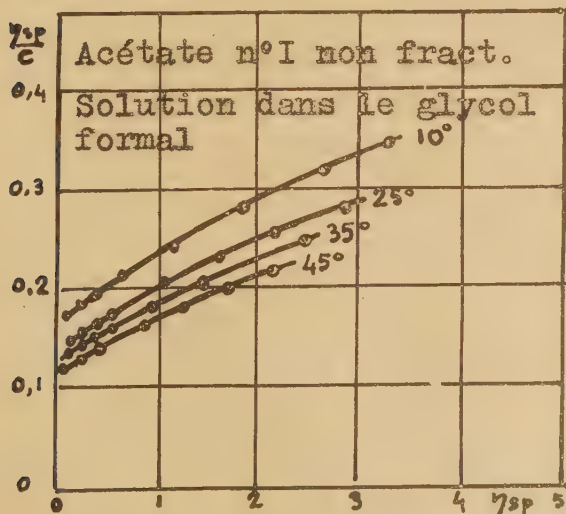


Fig. 37

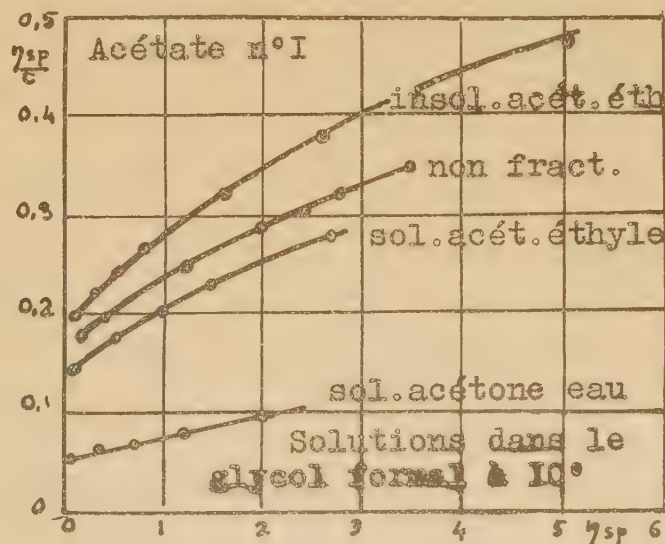


Fig. 38

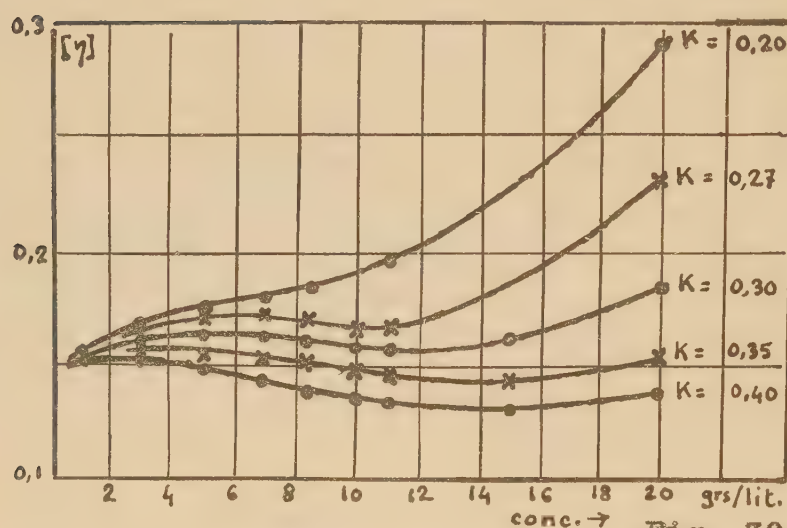
Il ne s'agit pas là non plus d'erreurs expérimentales car elles ne seraient pas toutes dans le même sens, mais se compenseraient plus ou moins.

La courbe est assez complexe car la substitution à $\frac{\eta_{sp}}{c}$ de $\sqrt[n]{\frac{\eta_{sp}}{c}}$ ou de $\log.(\frac{\eta_{sp}}{c})$ ne redresse pas la courbe, mais au contraire produit un point d'inflexion.

Formule de Govaerts & Smets (36).

Cette formule:

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}}{c \left[1 + K \eta_{sp} - \left(\frac{\eta_{sp}^2}{150} \right) \right]}$$



ne diffère de celle de Schultz et Blaschke que par l'introduction du terme $\frac{\eta_{sp}^2}{150}$, elle n'est pas réellement valable pour les acétates de cellulose comme le montre la figure 39 ci contre, relative à l'acétate n° I non fractionné en solutions dans le glycol formol.

Fig. 39

Relation de Taylor (37).

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K[\eta]^2 c$$

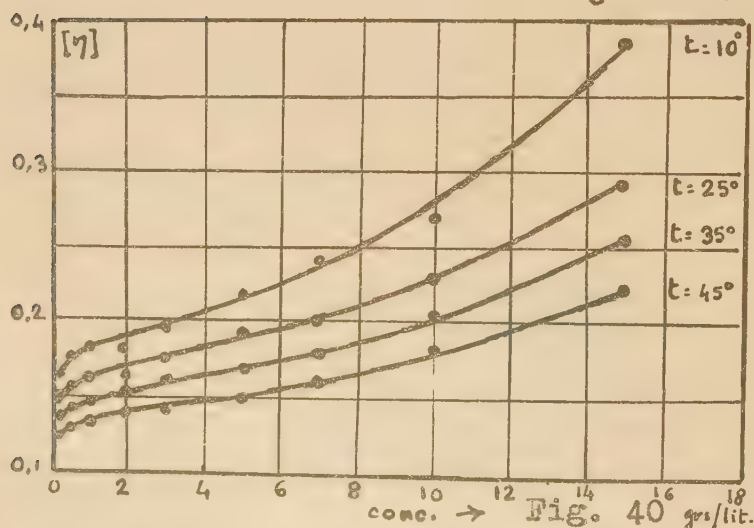


Fig. 40

Cette relation dans laquelle $K = 0$, II n'est pas valable non plus pour les hauts polymères d'acétate de cellulose, comme le montre la figure 40, se rapportant à l'acétate de cellulose n° I non fractionné en solution dans le glycol formol. Nous obtenons dans tous les cas, des courbes présentant un point d'inflexion il n'est donc pas possible de jouer sur la va-

leur de K pour essayer de redresser ces courbes.

RELATION ENTRE LE LOGARITHME DE LA VISCOSITE RELATIVE ET LA CONCENTRATION

Relation entre $\frac{\log \eta_{rel}}{C}$ et la concentration. Viscosité intrinsèque.

Si à une température déterminée on porte sur un diagramme le logarithme de la viscosité en fonction de la concentration exprimée par rapport au solvant et non par rapport à la solution, on obtient une courbe qui peut être considérée comme une succession de portions sensiblement rectilignes raccordées par des courbes (38). On est ainsi conduit pour la première portion rectiligne à la relation:

$$\log \eta = \log \eta_s + K C$$

η_s étant la viscosité du solvant et η celle de la solution à la même température. Cette relation peut s'écrire:

$$\log \frac{\eta}{\eta_s} = K C$$

En utilisant les logarithmes naturels on retombe sur l'expression:

$$\frac{\log_e \left(\frac{\eta}{\eta_s} \right)}{C} = K$$

avec C en grammes pour 100^{cc} de solvant, expression proposée par Duclaux et Wollmann (39) qui définit la viscosité intrinsèque (40)(41) employée par la Société Américaine Du Pont pour les superpolyamides.

Notons en passant que l'on démontre mathématiquement que cette viscosité intrinsèque se calcule aussi bien à partir de la viscosité spécifique qu'à partir de la viscosité relative ce qui peut s'écrire: (41)

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{C} \right) = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\log_e \eta_{rel}}{C} \right)$$

et nous verrons plus loin que les mêmes difficultés d'extrapolation se retrouvent, dans les deux cas, toutes les fois que le degré de polymérisation est très élevé.

Si nous traçons la courbe de la viscosité intrinsèque en fonction de la concentration, nous n'obtenons pas des droites mais des courbes présentant là encore un point d'inflexion comme le montre la figure 41. Ceci tient au fait que la relation de Duclaux et Wollmann n'est qu'approchée; et en examinant de près les courbes $\log \eta_{rel}$ en fonction de la concentration C , nous

constatons que ce que nous avons pris en première approximation pour une droite, n'était en réalité qu'une portion de courbe

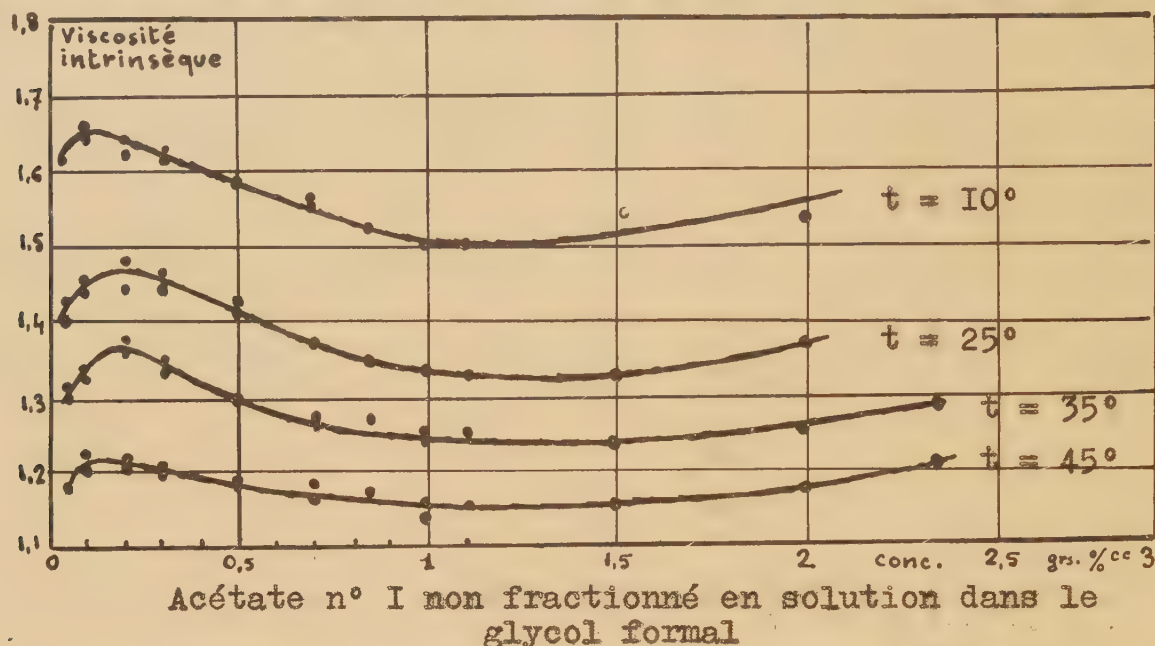


Fig. 41

présentant elle même un point d'inflexion.

La relation de Duclaux et Wollmann n'est donc qu'approchée, et l'extrapolation des valeurs de "K" notamment vers la limite $C \rightarrow 0$ pour la détermination des poids moléculaires n'est pas correcte.

RELATION ENTRE LA VISCOSITE RELATIVE ET LA CONCENTRATION

Formule de Fikentscher. (42)

Elle relie le logarithme de la viscosité relative à la concentration selon une équation du second degré:

$$\log \eta_{rel} = \left(\frac{a k^2}{1 + b k c} + k \right) c$$

"a" et "b" étant des constantes universelles, respectivement égales à 75 et 1,5 pour de nombreux polymères; la formule devient:

$$\log \eta_{rel} = \left(\frac{75 k^2}{1 + 1,5 k c} + k \right) c$$

On obtient ainsi une équation du second degré dont on tire la valeur de "k", les calculs sont assez longs et les résultats obtenus dans le cas de l'acétate n° I non fractionné en solution dans le glycol formol sont traduits par la figure 42.

Cette relation est applicable dans une zone de concentration assez étendue, allant de 1 à 10 grammes par litre, mais

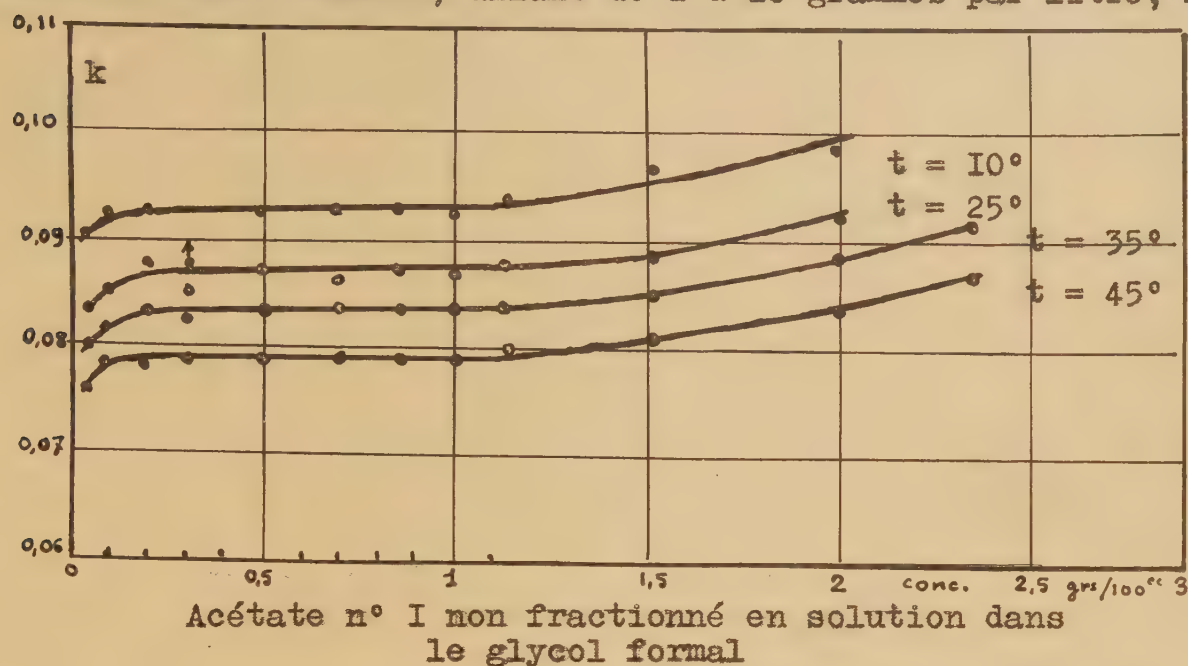


Fig. 42

elle n'est pas extrapolable vers la concentration nulle, car la partie linéaire de la courbe correspond là encore à un étalement d'un point d'inflexion.

Relation de Brédée et De Booy. (43)

Si nous considérons cette formule:

$$\eta_{rel} = \left(\frac{1 + 2,5 V_0 C}{6} \right)^6$$

qui dérive d'ailleurs de celle d'Einstein:

$$\eta_{rel} = 1 + 2,5C + 5 C^2 + 10 C^3 + \dots$$

et dans laquelle:

η_{rel} = viscosité relative.

C = concentration en grs pour 100 cc de solution.

V_0 = un nombre caractéristique du polymère, qui dépend du degré de polymérisation et appelé "voluminosité".

De cette relation nous pouvons tirer l'équation:

$$2,5 V_0 = 1 - \left(\frac{6}{C} \sqrt[6]{\eta_{rel}} \right)$$

à partir de laquelle nous calculons $2,5 V_0$ par les logarithmes:

$$\log (1 + 2,5 V_0) = \left(\frac{\log \eta_{rel}}{6} + \log 6 - \log C \right)$$

Les valeurs obtenues pour $2,5 V_0$ en fonction de la

concentration sont représentées en fonction de cette dernière par la figure 43 relative à l'acétate n° I non fractionné en solution dans le glycol formol.

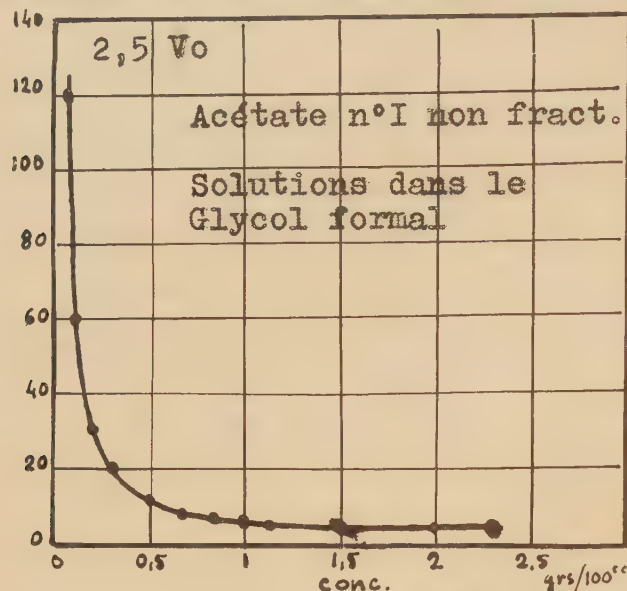


Fig. 43

Nous voyons que nous sommes loin d'avoir une droite, et que dans ce cas l'extrapolation vers la limite de concentration zéro est impossible.

Il en est certainement de même de la formule de Philippoff et Hess. (44)

$$\eta_{rel} = \left(1 + \frac{[\eta]}{8} C \right)^8$$

qui ne diffère que par la substitution de $[\eta]$ à Vo et de l'exposant 8 au lieu de 6; "C" étant exprimé en % en poids.

Relation de Wissler. (45)

Cette relation :

$$\frac{\eta_{rel}}{\eta_{sp}} - 1 = \frac{K}{C}$$

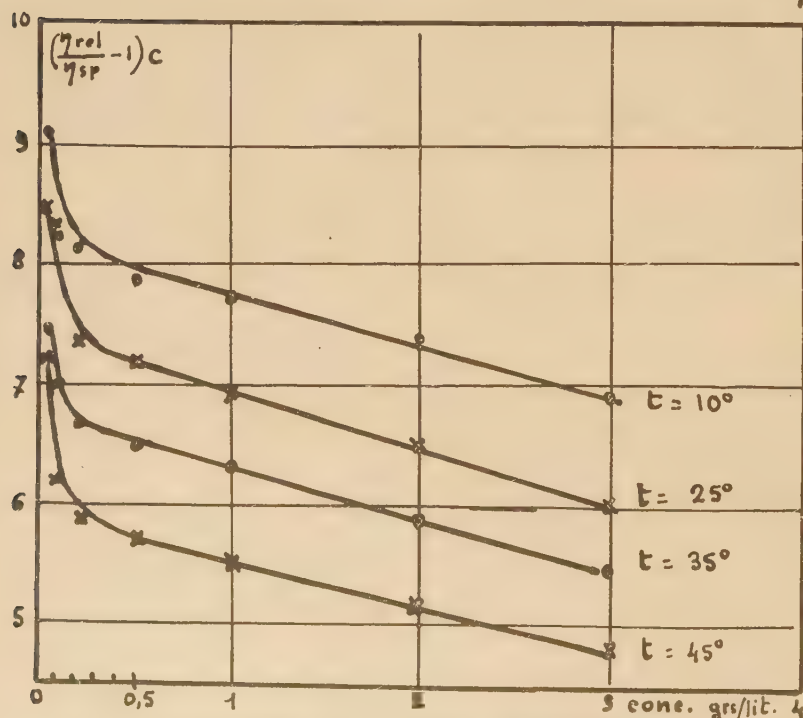
peut s'écrire sous la forme:

$$\frac{1}{\eta_{sp}} = \frac{K}{C}$$

ou

$$\frac{C}{\eta_{sp}} = K$$

C'est en somme une forme inverse de la relation de Staudinger; un tel artifice est impuissant à redresser une courbe présentant un point d'inflexion comme le montre la figure 44.



Acétate n° I non fractionné en solution dans le glycol formol

Fig. 44

Autres formules.

Nous ne citerons pour mémoire que les formules de:

Sakurada (46)(47)

$$\eta_{rel} = 1 + \alpha \frac{\varphi C_v}{1 - \varphi C_v}$$

et Baker (48)

$$\eta_{rel} = (1 + a C_v)^k$$

dans lesquelles $-\alpha - a - k$ - sont des constantes, C_v représente la concentration de la solution en volumes, et φ le volume spécifique des particules en solution.

Aucune de ces relations ne peut supprimer le point d'inflexion des courbes liant la viscosité à la concentration.

II - RECHERCHE D'UNE FONCTION SIMPLE ENTRE LA VISCOSITE DES SOLUTIONS DILUEES ET LA CONCENTRATION

Aucune des relations examinées dans le chapitre précédent ne nous satisfaisant, nous avons recherché une équation qui nous permette de calculer avec une précision suffisante, le degré de polymérisation des colloïdes moléculaires à structure filiforme.

Pour cette étude, nous avons utilisé au maximum la méthode graphique, en fractionnant le problème le plus possible, de manière à résoudre successivement chacune des questions qui se présentent.

Disons de suite que nous n'avons pas abandonné la viscosité spécifique et la viscosité relative sans raison, mais après de nombreux échecs de redressement des courbes; nous avons ainsi examiné, sans résultat pratique d'ailleurs:

$\log \eta_{sp}$ en fonction de la concentration.

η_{sp} en fonction de la concentration.

$\frac{\eta_{sp} \text{ polymère}}{\eta_{sp} \text{ monomère}}$ en fonction de C ou de $\log C$.

$\log\left(\frac{\eta_{sp} \text{ polymère}}{\eta_{sp} \text{ monomère}}\right)$ en fonction de C ou de $\log C$.

$\frac{\eta_{rel} \text{ polymère}}{\eta_{rel} \text{ monomère}}$ en fonction de C ou de $\log C$.

$\log\left(\frac{\eta_{rel} \text{ polymère}}{\eta_{rel} \text{ monomère}}\right)$ en fonction de C ou de $\log C$.

RECHERCHE D'UNE NOUVELLE REPRESENTATION DE LA VISCOSITE

La notion de viscosité spécifique telle qu'elle est habituellement définie, et telle que nous l'avons utilisée précédemment:

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$$

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_{solution} - \eta_{solvant}}{\eta_{solvant}}$$

n'est pas toujours une grandeur caractéristique du corps dissous car elle dépend de trop nombreux facteurs. De plus tous les travaux ayant pour but l'établissement d'une relation entre la viscosité et la grandeur moléculaire supposent que la viscosité de la solution est toujours supérieure à celle du solvant; or comme nous le verrons plus loin, nous avons constaté dans certains cas et notamment pour les esters vinyliques, dont les monomères sont liquides ou gazeux à la température des mesures, qu'elle pouvait lui être inférieure. En d'autres termes, la viscosité spécifique était négative.

Ces observations provoquant l'effondrement de la théorie de proportionnalité entre la viscosité spécifique et la grandeur moléculaire, nous avons recherché une relation permettant de tenir compte du fait que la viscosité du solvant pouvait être supérieure à celle des solutions de monomère ou de très bas polymères liquides dans les conditions normales des mesures.

Viscosité propre.

Lorsque dans un solvant de viscosité η_s on dissout un corps de viscosité $\eta_p(\star)$, la viscosité de la solution, pour une concentration et une température déterminée, est donnée par:

$$\eta_{coll.} = \eta_s + \Delta\eta$$

la viscosité relative:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_s + \Delta\eta}{\eta_s}$$

et la viscosité spécifique:

$$\eta_{sp} = \frac{\Delta\eta}{\eta_s}$$

Il est bien évident que $\Delta\eta$ variera suivant que η_p est

($\star$)-Corps liquide dont la viscosité est directement accessible ou corps plastique dont la viscosité atteint une valeur extrêmement grande, mais concevable.

supérieur, égal ou inférieur à η_s ; nous aurons suivant le cas:

$$\eta_p > \eta_s \quad \Delta\eta > 0 \text{ positif}$$

$$\eta_p = \eta_s \quad \Delta\eta = 0 \text{ nul}$$

$$\eta_p < \eta_s \quad \Delta\eta < 0 \text{ négatif}$$

Or nous savons que dans le cas d'une série de polymères homologues, η_p croît lorsque le degré de polymérisation augmente, et que nous avons :

$$\eta_p = k f(P)$$

La valeur de $\Delta\eta$ augmentera avec le degré de polymérisation, et sa valeur la plus basse correspondra au monomère de viscosité η_m .

Si nous représentons graphiquement les variations de $\Delta\eta$ en fonction de $f(P)$, lorsque η_p est supérieur, égal ou inférieur à η_s , toutes autres conditions égales, nous obtenons un faisceau de droites faisant un certain angle avec les axes des coordonnées. (voir la figure 45)

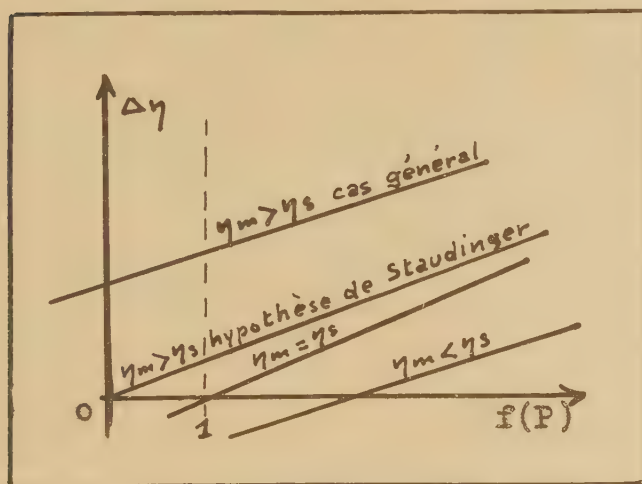


Fig. 45

L'examen de cette figure nous montre que la relation de Staudinger, pour être exacte nécessite un cas bien particulier qui, à notre avis, doit être assez rare.

Le cas le plus favorable est celui où la viscosité du monomère η_m est égale à celle du solvant, ce qui revient à mesurer la viscosité des polymères en solution dans le monomère. On a alors:

$$\Delta\eta = K f(P-1)$$

L'emploi du monomère comme solvant n'est possible que lorsque ce monomère est liquide, ceci n'étant pas le cas pour le pentacétate de glucose, nous avons eu l'idée de considérer le rapport:

$$\frac{\eta_p}{\eta_m}$$

des viscosités du monomère (★) et d'un polymère d'une même série

(★)- Par monomère nous entendons le monomère théorique, c'est à dire le corps hypothétique dont la répétition engendre la chaîne moléculaire du polymère. Le monomère théorique n'existe pas dans le cas des acétates de cellulose, et nous avons vu qu'il était difficile de faire une correction de la viscosité sur le pentacétate de glucose; le rapport η_p / η_m n'est donc en pratique pas

homologue, dans un même solvant, à la même concentration mesurées avec un même viscosimètre à la même température. Cet artifice du solvant intermédiaire nécessite l'intervention d'une correction qui se fera d'elle même lors de la détermination des paramètres de la formule définitive.

Si les mesures ne sont pas faites en même temps on a avantage à faire intervenir les viscosités relatives:

$$\frac{\eta_{rel.p}}{\eta_{rel.m}}$$

Un tel rapport est toujours positif, et si nous traçons les courbes traduisant cette expression en fonction de la concentration pour divers polymères d'une même série, nous obtenons un réseau de courbes dont l'inclinaison est une fonction du degré de polymérisation. (figure 46)

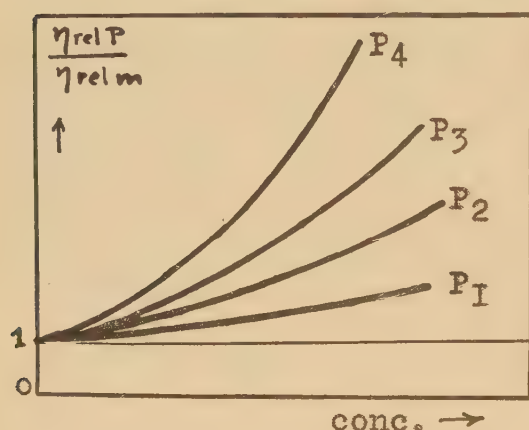


Fig. 46

$$\frac{\frac{\eta_{rel.p}}{\eta_{rel.m}} - 1}{f(C)} = K f(P)$$

Nous sommes en présence d'une relation analogue à celle de Staudinger, mais la viscosité spécifique au lieu d'être rapportée à la viscosité du solvant est rapportée à celle d'une solution du monomère à la même concentration.

Nous désignons le rapport:

$$\frac{\eta_{rel. polymère}}{\eta_{rel. monomère}} - 1$$

par l'expression : viscosité propre η_{π} .

Lorsque la viscosité relative du monomère est très voisine de 1, (cas des esters vinyliques), la viscosité propre devient identique à la viscosité spécifique. Notons également que dans le cas des hauts polymères et aux très faibles concentrations la viscosité propre devient peu différente de la viscosité spécifique, mais elle lui est toujours inférieure; nous avons en effet à la limite:

$$\lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{\pi}) = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp} \text{ polymère} - \eta_{sp} \text{ monomère})$$

exact, mais il ne diffère de la valeur qu'il devrait avoir, que par un coefficient qui s'intégrera en fin de compte dans les paramètres que nous déterminerons plus loin.

RECHERCHE D'UNE RELATION ENTRE LA VISCOSITE ET LA GRANDEUR MOLECULAIRE

Si la viscosité d'une solution sous une forme quelconque dépend de la grandeur moléculaire et de la nature du polymère dissous, elle dépend également des facteurs suivants:

- gradient de vitesse dû au viscosimètre utilisé.
- nature du solvant.
- concentration.
- degré d'association du solvant avec le corps dissous (solvatation).
- degré d'association des molécules du corps dissous entre elles.
- température.

Pour fractionner le problème, nous allons examiner successivement chacun de ces facteurs en éliminant les autres par divers procédés, et en particulier en ne faisant varier que seul le facteur à étudier et maintenant les autres constants.

INFLUENCE DU GRADIENT DE VITESSE SUR LA VISCOSITE

Nous avons vu que pour les solutions de hauts polymères, la viscosité augmente lorsque le gradient de vitesse diminue, et inversement. On admet que cette anomalie (fausse viscosité) est provoquée par une interaction des macromolécules en solution, interaction d'autant plus forte que la concentration est plus grande, mais encore importante aux dilutions que nous utilisons. Il est donc nécessaire d'examiner en premier lieu l'influence primordiale de cette variable.

Pour pouvoir comparer des viscosités mesurées avec des appareils différents, il nous semble logique d'utiliser les valeurs les plus faibles correspondant à la "viscosité vraie" et mesurées avec un gradient de vitesse infiniment grand. Malheureusement cette valeur est inaccessible expérimentalement par suite des phénomènes de turbulence qui apparaissent dès que le gradient de vitesse dépasse une certaine valeur. Etant dans l'obligation de traiter le problème graphiquement et le tracé d'une courbe s'étendant à l'infini étant impossible, nous avons intérêt à considérer l'inverse du gradient de vitesse; la valeur la plus faible de la viscosité est alors obtenue pour:

$$\frac{1}{G} = 0$$

ce qui est infiniment plus facile à extrapoler.

Rappel de notions élémentaires- Le gradient de vitesse est donné par la relation (49):

$$G = \frac{dv}{dr} = - \frac{R P}{2 L \eta}$$

il est proportionnel au rayon, à la pression, à la vitesse maximum d'écoulement; et inversement proportionnel à la longueur du capillaire, au temps d'écoulement du liquide (dans un viscosimètre donné).

La vitesse d'écoulement en chaque point de la veine liquide est donné par:

$$V = \frac{P}{4 L \eta} (R^2 - r^2)$$

R = rayon du capillaire.

V = vitesse d'écoulement en un point distant du centre du capillaire de r.

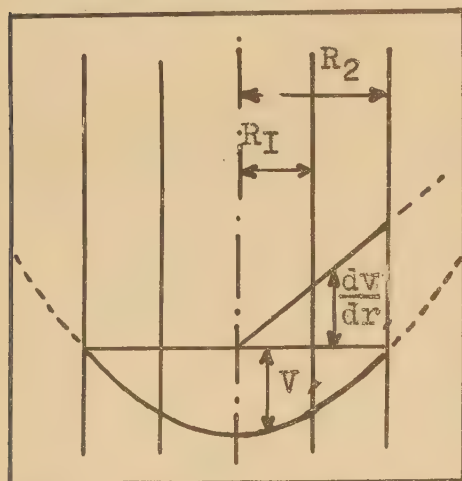


Fig. 47

C'est l'équation d'une parabole (voir la figure 47).

Si dans l'équation:

$$\frac{dv}{dr} = - \frac{R P}{2 L \eta}$$

nous ne faisons varier que le rayon R (cas des viscosimètres ne différant que par le rayon du capillaire), la courbe représentative des vitesses d'écoulement est constituée par la même parabole que précédemment, mais prolongée plus ou moins loin suivant le diamètre du capillaire. (Figure 47)

Il est bien évident que si deux viscosimètres ne diffèrent que par le diamètre du capillaire les phénomènes dus au gradient de vitesse seront les mêmes dans les deux cas et cependant le gradient de vitesse, moyen ou maximum, sera différent puisque proportionnel au rayon du capillaire.

Si donc nous voulons comparer des viscosités mesurées avec ces deux viscosimètres il faut que nous considérions, non pas le gradient de vitesse proprement dit, mais sa dérivée indépendante du rayon.

$$\frac{G}{R} = \frac{\frac{dv}{dr}}{R} = - \frac{P}{2 L \eta}$$

Si nous voulons étudier les variations de la viscosité relative en fonction de l'inverse du gradient de vitesse, il est peu commode d'utiliser la relation précédente qui fait intervenir la viscosité, il est préférable d'employer la relation ci après:

$$\frac{R}{G} = \frac{t \pi R^4}{4 Q} \dots\dots\dots (I)$$

qui dérive de la précédente en remplaçant η par sa valeur tirée de la formule de Poiseuille, et dans laquelle l'expression:

$$\frac{\pi R^4}{4 Q}$$

est une constante pour chaque viscosimètre.

Pour faire varier le gradient de vitesse, nous avons deux solutions:

1°- Faire varier le diamètre du capillaire.

2°- Faire varier la pression exercée sur la colonne de liquide.

Si nous augmentons le diamètre du capillaire, ou si nous augmentons la pression, la vitesse d'écoulement augmente, et pour les solutions peu visqueuses ainsi que pour le solvant, nous arrivons rapidement à un écoulement turbulent qui fausse les temps d'écoulement d'une façon d'autant plus grande que la viscosité est plus faible; il faudrait donc dans ce cas, bien s'assurer que l'écoulement est laminaire dans le cas le plus défavorable (cas du solvant). C'est ce que nous avons fait (voir première partie page 25); et pour être certain de ne jamais atteindre la turbulence, nous avons provoqué les variations de gradient de vitesse, non pas en accélérant l'écoulement, mais au contraire en le retardant au moyen de contre-pression (voir la description de l'appareillage page 26).

Les deux viscosimètres que nous avons utilisés possèdent les caractéristiques indiquées dans le tableau 6:

Tableau 6:

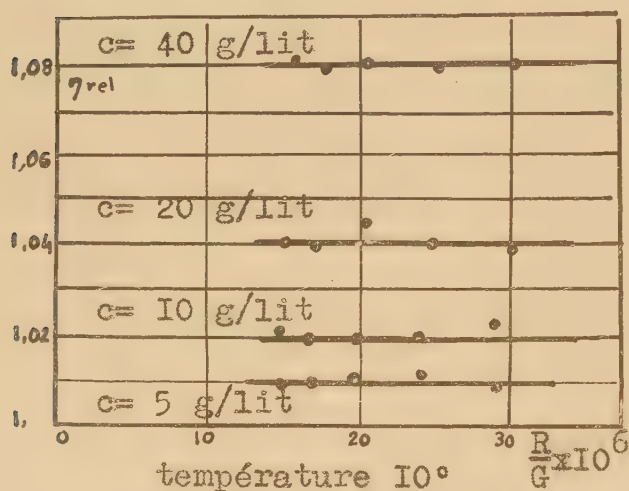
	Viscosimètre n° 1	Viscosimètre n° 2
Différence maximum de niveau	10 cm	12 cm
Différence minimum de niveau	5,1 cm	5,5 cm
Hauteur moyenne de liquide	7,7 cm	8,75 cm
Volume de la boule supérieure	1,65 cc	8,2 cc
Longueur du capillaire	9,1 cm	10,5 cm
Rayon du capillaire	0,025 cm	0,033 cm
Constante $\frac{\pi R^4}{4 Q}$	187×10^{-9}	115×10^{-9}

En portant sur un diagramme η rel. en fonction de R/G calculé d'après la relation (I), nous obtenons des courbes sensiblement confondues avec les deux viscosimètres utilisés (voir plus loin la figure 51).

INFLUENCE DU GRADIENT DE VITESSE SUR LA VISCOSITE EN FONCTION DU DEGRE DE POLYMERISATION

A)- Pentacétate de glucose.

En portant sur un diagramme les valeurs de la viscosité relative en fonction de R/G nous constatons que nous obtenons pratiquement des droites parallèles à l'axe des abscisses, en d'autres termes, la viscosité du pentacétate de glucose est indépendante du gradient de vitesse, et cela quelle que soit la température et la nature du solvant (voir les figures 48 et 49)



Pentacétate de glucose - Solutions dans le glycol formol

Fig. 48

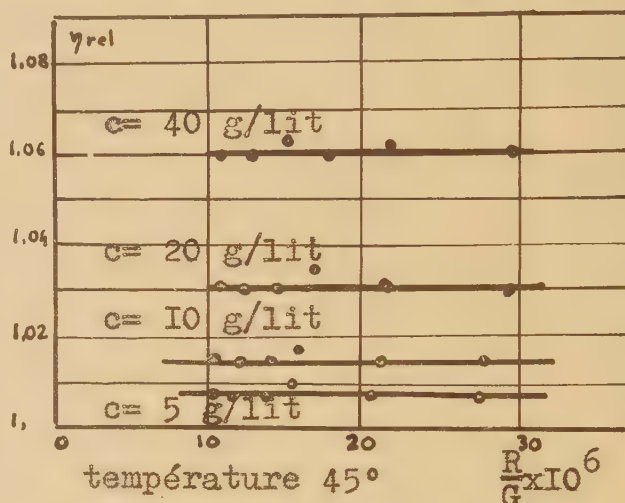


Fig. 49

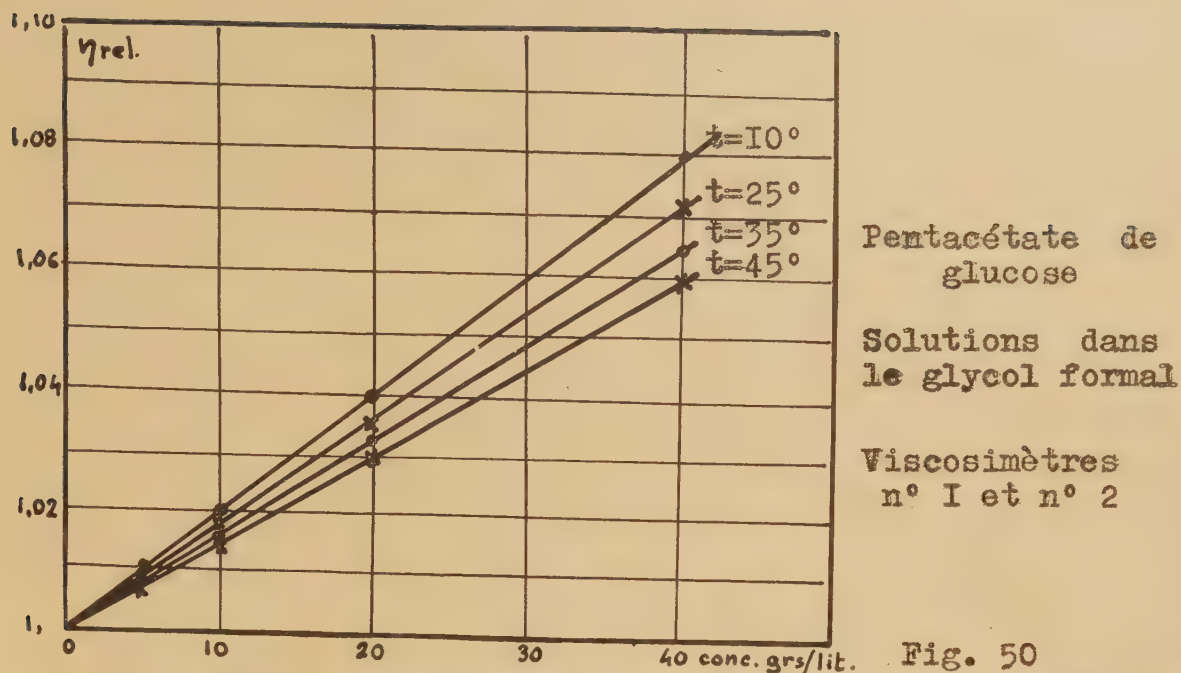
Nous remarquons également que pour ce produit la viscosité spécifique est proportionnelle à la concentration et que nous pouvons écrire:

$$\eta_{sp} = A c$$

$$\eta_{rel} = 1 + A c$$

"A" étant le coefficient angulaire des droites représentatives, variant avec la température et la nature du solvant comme le montre la figure 50.

Les figures 48 - 49 et 50 illustrent ces phénomènes dans le cas des solutions de pentacétate de glucose dans le glycol formol; des représentations semblables sont obtenues pour les solutions dans l'acétone et dans le mélange chlorure de méthylène-éthanol.



Expérimentalement nous trouvons pour le coefficient angulaire "A" les valeurs suivantes; la concentration "c" étant exprimée en grammes par litre.

Tableau 7

Température	Solutions dans		
	Glycol formol	Mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}^2\text{H}_5\text{OH}$	Acétone
10°	0,00200	0,00205	0,00190
25°	0,00180	0,00180	0,00169
35°	0,00162	0,00162	0,00159
45°	0,00150	—	0,00148

Nous avons remarqué qu'en multipliant les valeurs des coefficients angulaires des droites représentatives par la température en degrés centigrades, augmentée de 100 ($\theta + 100$) nous obtenons sensiblement des constantes comme le montre le tableau 8 ci-après.

Il semble donc que l'on puisse calculer la viscosité relative du pentacétate de glucose par la relation:

$$\eta_{\text{rel}} = 1 + \frac{A \cdot c}{\theta + 100}$$

A = Coefficient ne dépendant que de la nature du solv^t

c = Concentration exprimée en grammes de corps dissous par litre de solvant.

θ = Température en degrés centigrades.

Tableau 8

Température	Valeurs du produit A($\theta + 100$)		
	Glycol formol	Mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Acétone
10°	0,220	0,225	0,209
25°	0,225	0,225	0,211
35°	0,219	0,219(?)	0,215
45°	0,218	—	0,214
Moyenne	0,220	0,224	0,212

B)- Produits polymérisés.

Dans le cas des produits polymérisés, l'influence du gradient de vitesse sur la viscosité relative est d'autant plus importante que le degré de polymérisation est plus élevé comme le montre la figure 51.

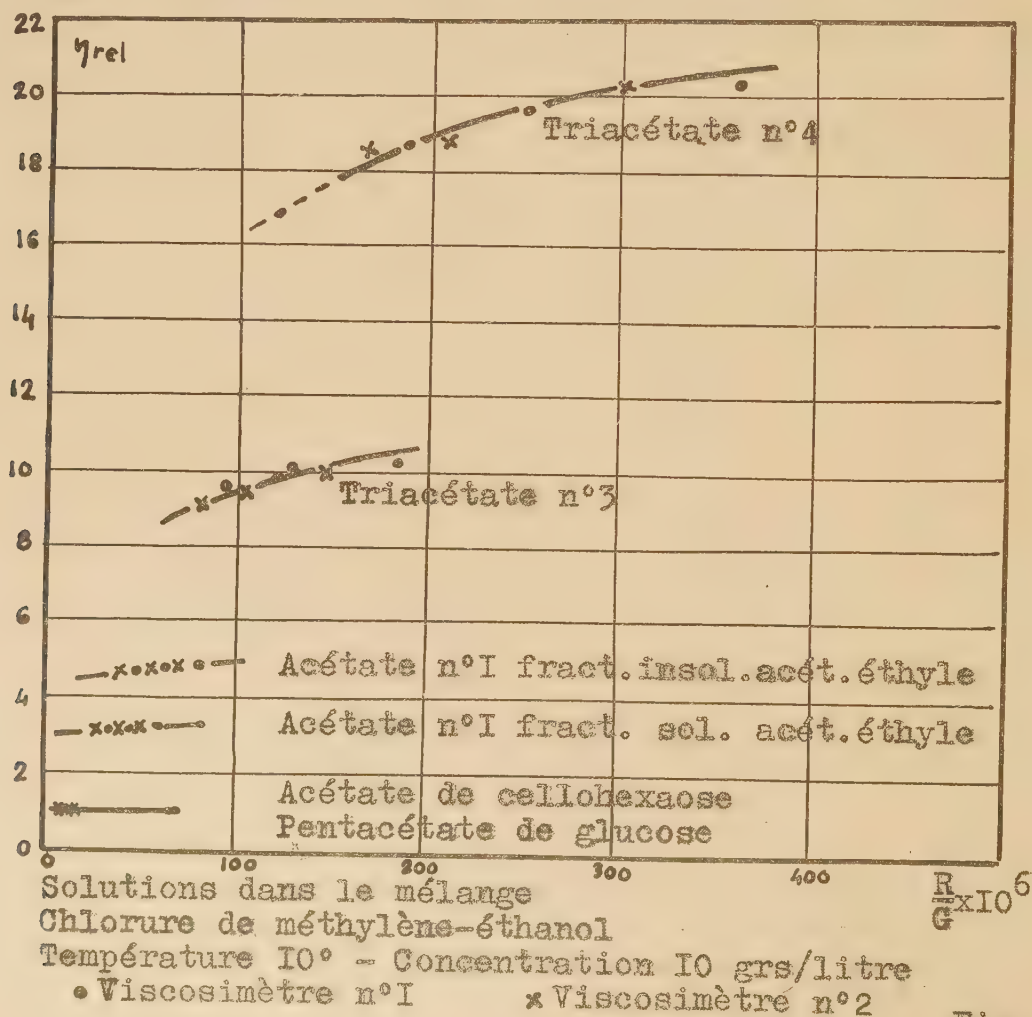


Fig. 51

Si pour des produits de degré de polymérisation moyen, la fonction reliant la viscosité relative au gradient de vitesse ou plus exactement à l'inverse de la dérivée du gradient de vitesse R/G , peut être considérée sensiblement comme linéaire jusqu'à une valeur :

$$\frac{R}{G} = 50 \times 10^6$$

il n'en est pas de même des produits très polymérisés tels que les triacétates fibreux pour lesquels par ailleurs la précision des mesures laisse un peu à désirer.

Il nous a été possible par voie graphique, en utilisant le grand nombre de données en notre possession, tant pour les acétates de cellulose que pour les dérivés vinyliques, de déterminer une fonction de R/G permettant de redresser les courbes obtenues pour les produits très polymérisés.

Cette fonction est illustrée par la figure 52.

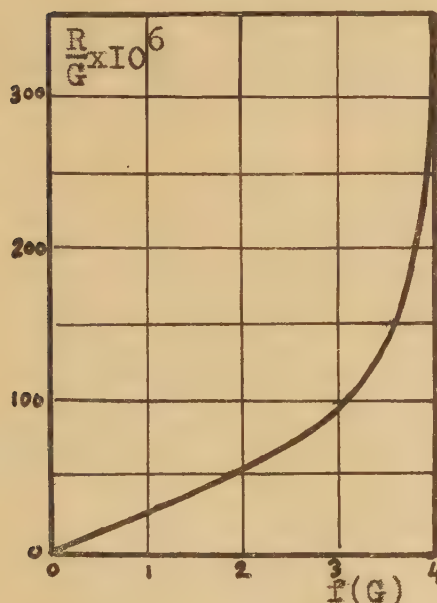


Fig. 52

Nous constatons que la viscosité d'une solution d'un polymère peut prendre toutes les valeurs possibles entre deux limites qui correspondent, l'une à un gradient de vitesse infiniment petit (la plus grande), l'autre à un gradient de vitesse infiniment grand (la plus petite). L'écart entre les deux limites étant d'autant plus grand que le produit considéré est plus polymérisé.

Ce phénomène est normal, la viscosité minimum observée pour un gradient de vitesse infini, correspond à la viscosité réelle du polymère en solution, tandis que la valeur maximum observée pour un gradient de vitesse nul correspond à la viscosité réelle augmentée de la fausse viscosité prenant naissance au repos par interaction des chaînes moléculaires voisines (liaisons hydrogène-forces de Van der Waals).

La courbe qui traduit le mieux cette fonction, linéaire au début puis croissant très rapidement pour devenir asymptotique, est la fonction tangente hyperbolique :

$$f(G) = 4 \operatorname{th} \left(\frac{R}{G} 10^4 \right) \dots \dots (2)$$

Si nous portons sur un même diagramme, les valeurs de la viscosité quel qu'en soit le mode de représentation, en fonction de $f(G)$ pour un même produit en solutions à différentes

concentrations, à différentes températures dans différents solvants; nous constatons le fait surprenant que les points expérimentaux se situent sensiblement sur un faisceau de droites venant concourir en un même point sur une droite parallèle à l'axe des abscisses et dont l'ordonnée correspond à la viscosité du solvant.

La figure 53 se rapporte à la viscosité propre dans le cas de l'acétate n° I fraction insoluble dans l'acétate d'éthyle.

Si maintenant nous considérons une série de polymères homologues, dans un même solvant, à la même concentration et à la même température; nous constatons que le point de convergence des droites représentatives se déplace sur la droite correspondant à la viscosité du solvant.

La figure 54 illustre ce phénomène pour des solutions dans le mélange chlorure de méthylène-éthanol à une concentration de 10 grammes par litre.

Nous remarquons en outre qu'en choisissant convenablement les échelles, que les droites représentatives sont tangentes à une hyperbole équilatère dont les paramètres varient suivant:

- la température.
- la concentration.
- la nature du solvant.

Le point de convergence des droites représentatives de chaque produit se déplace sur l'axe des abscisses lorsque le degré de polymérisation du produit considéré varie. Comme ce point de convergence est indépendant à la fois : de la concentration de la température, de la nature du solvant et du gradient de vitesse, nous pensons qu'il est en relation avec la grandeur moléculaire du corps dissous.

Pour le monomère (degré de polymérisation = I) ce point est rejeté à l'infini; plus le produit est polymérisé, plus l'abscisse du point de convergence est faible (en valeur absolue), il semble donc que l'abscisse de ce point, que nous désignerons provisoirement par:

$$f(P)$$

soit une fonction inverse du degré de polymérisation.

ETABLISSEMENT D'UNE RELATION ENTRE LA VISCOSITE PROPRE ET LA GRANDEUR MOLECULAIRE

Nous avons vu qu'en portant sur un diagramme la viscosité propre par rapport à une certaine fonction du gradient de vitesse, on obtient une droite qui prolongée à gauche de l'axe des ordonnées, vient couper l'axe des abscisses en un point; ce

Acétate n°1 fraction soluble dans l'acétate d'éthyle

		$t=10^{\circ}$	$t=35^{\circ}$	$t=45^{\circ}$
Solutions dans l'acétone	— · — · —	•	⊙	⊙
Solutions dans le glycol-formal	— — — — —	x		⊗
Solutions dans le mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-C}^2\text{H}_5\text{OH}$	- - - - -	+	⊕	

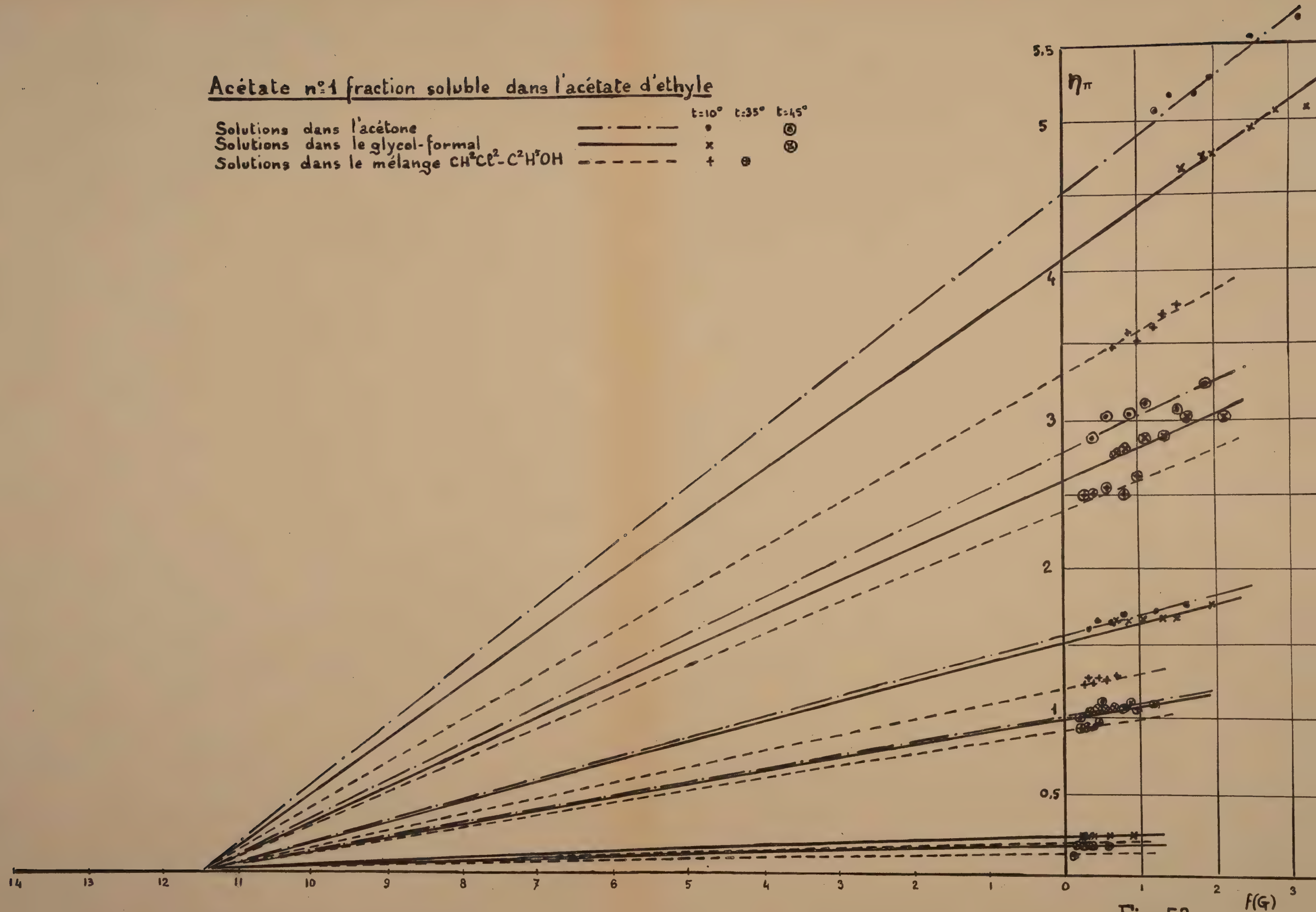
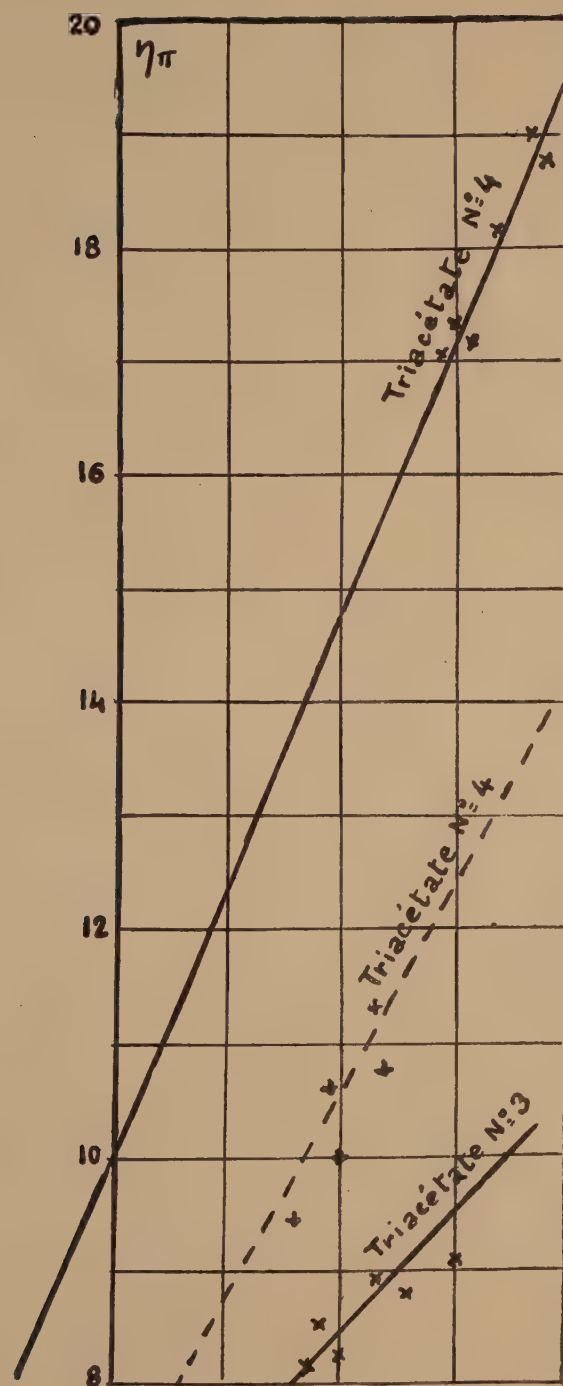


Fig. 53



Relation entre : degré de polymérisation
gradient de vitesse et viscosité propre

Solutions dans le mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{C}^2\text{H}_5\text{OH}$
Concentration 10 grs/litre

Température { 10°C x ———
 35°C + - - - -

— fraction soluble acétone eau $f(P) = 62$
— acétate de cellobiose $f(P) = 460$

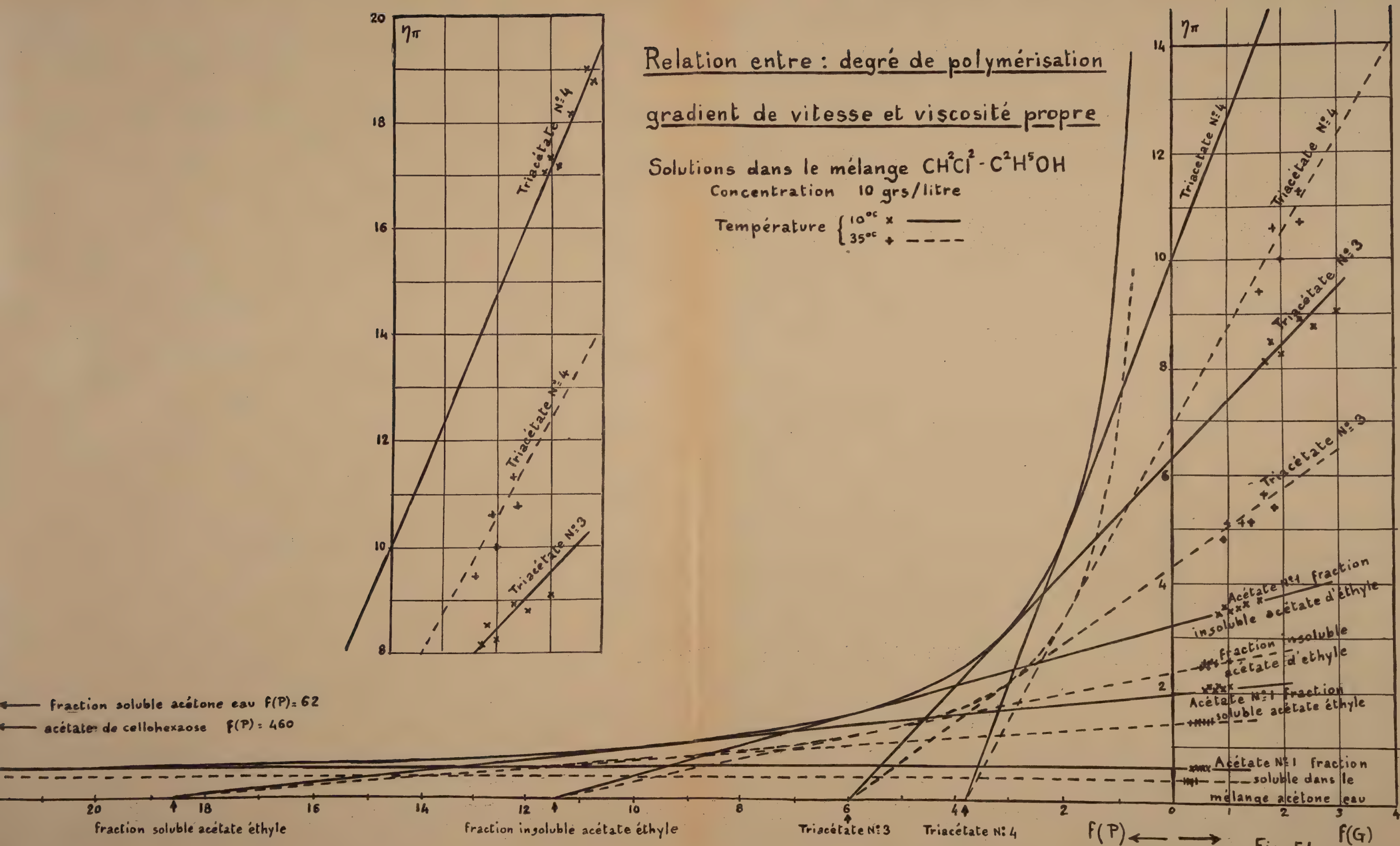


Fig. 54

point "P" est pour un produit déterminé indépendante de la température et de la concentration, son abscisse variant en fonction du degré de polymérisation.

La relation liant les trois variables: viscosité propre, gradient de vitesse et degré de polymérisation peut être représentée schématiquement par la figure 55 ci contre.

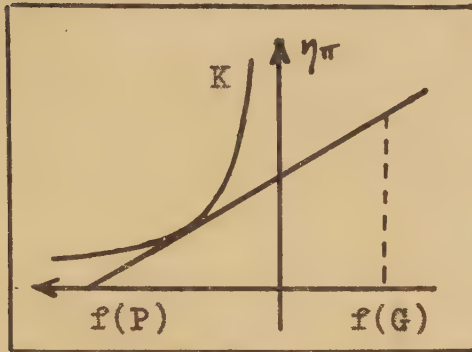


Fig. 55

Il est possible de déterminer le degré de polymérisation d'après la relation tirée des propriétés de l'hyperbole équilatère :

$$\lim_{G \rightarrow \infty} (\eta_{\pi}) \times -f(P) = 4 K \dots\dots (3)$$

d'où nous tirons :

$$-f(P) = \frac{4 K}{\lim_{G \rightarrow \infty} (\eta_{\pi})}$$

Nous ne connaissons pas la valeur de $\lim_{G \rightarrow \infty} (\eta_{\pi})$ mais il est facile de la calculer d'après la relation :

$$\frac{\lim_{G \rightarrow \infty} (\eta_{\pi})}{-f(P)} = \frac{\eta_{\pi}}{-f(P) + f(G)}$$

d'où nous tirons :

$$\lim_{G \rightarrow \infty} (\eta_{\pi}) = \frac{-f(P) \eta_{\pi}}{-f(P) + f(G)} \dots\dots (4)$$

En remplaçant $\lim_{G \rightarrow \infty} (\eta_{\pi})$ par sa valeur, l'équation (3) devient :

$$\frac{[-f(P)]^2 \eta_{\pi}}{-f(P) + f(G)} = 4 K$$

C'est une équation du second degré en f(P) :

$$\eta_{\pi} [-f(P)]^2 + 4 K f(P) - 4 K f(G) = 0$$

d'où nous tirons la valeur de f(P):

$$f(P) = \frac{-2K \pm 2 \sqrt{K^2 + K \eta_{\pi} f(G)}}{\eta_{\pi}}$$

et comme f(P) est toujours négatif nous pouvons écrire :

$$f(P) = \frac{-2K - 2 \sqrt{K^2 + K \eta_{\pi} f(G)}}{\eta_{\pi}}$$

Pour éviter de travailler toujours sur des nombres négatifs, il nous semble préférable de changer le signe de cette

relation qui devient finalement :

$$f(P) = \frac{2 [K + \sqrt{K^2 + K \eta_{\pi} f(G)}]}{\eta_{\pi}} \dots (5)$$

Pour pouvoir calculer le degré de polymérisation "P" il nous reste encore à connaître :

- La constante K des hyperboles équilatères.
- La fonction du degré de polymérisation f(P).

DETERMINATION DE LA VALEUR DE K .

Si nous prenons pour unité en ordonnée la valeur du rapport :

$$\frac{\eta_{\text{rel. polymère}}}{\eta_{\text{rel. monomère}}} - 1 = 1$$

lorsque la viscosité relative du polymère est égale à deux fois la viscosité relative du monomère (unité de viscosité propre), et pour unité d'abscisse le quart de la fonction f(G), c'est à dire :

$$\text{th} \left(\frac{R}{G} \times 10^4 \right) = 1 \quad \text{pour } \frac{R}{G} \text{ infini.}$$

La valeur de "K" caractérisant l'hyperbole équilatère se déduit de la relation :

$$K = \frac{\lim_{G \rightarrow \infty} (\eta_{\pi}) \times f(P)}{4} \dots \dots \dots (6)$$

f(P) étant la valeur de l'abscisse du point d'intersection de la droite représentative de η_{π} en fonction du gradient de vitesse f(G) avec l'axe des abscisses.

$\lim_{G \rightarrow \infty} (\eta_{\pi})$ représentant l'ordonnée du point d'intersection de la droite représentative avec l'axe des ordonnées, c'est la valeur que prendrait la viscosité propre pour un gradient de vitesse infiniment grand.

Les tableaux 9 à II ci-après groupent les valeurs de K déterminées à partir de la relation (6) sur des graphiques à grande échelle.

Cette valeur "K" n'est une constante que pour une concentration, une température, un solvant déterminé ; elle varie, comme nous le verrons plus loin, en fonction de la nature du corps dissous.

Nous allons essayer de déterminer l'influence de chacune de ces différentes variables sur la valeur de "K".

Tableau 9.

Valeurs des constantes "K" pour les solutions
d'acétates de cellulose dans le glycol formol

Conc.gr/lit.	T = 10°	T = 25°	T = 35°	T = 45°
0,5	0,307	0,256	0,216	0,195
1	0,644	0,531	0,460	0,404
2	1,360	1,128	0,970	0,810
3	2,280	1,870	1,530	1,370
5	4,320	3,690	3,140	2,820
7	6,950	5,770	5,050	4,360
10	11,880	10,440	8,430	7,600
11,3	14,600	11,800	10,300	8,800
15,3	—	21,800	18,700	15,840

Tableau 10.

Valeurs des constantes "K" pour les solutions
d'acétates de cellulose dans l'acétone

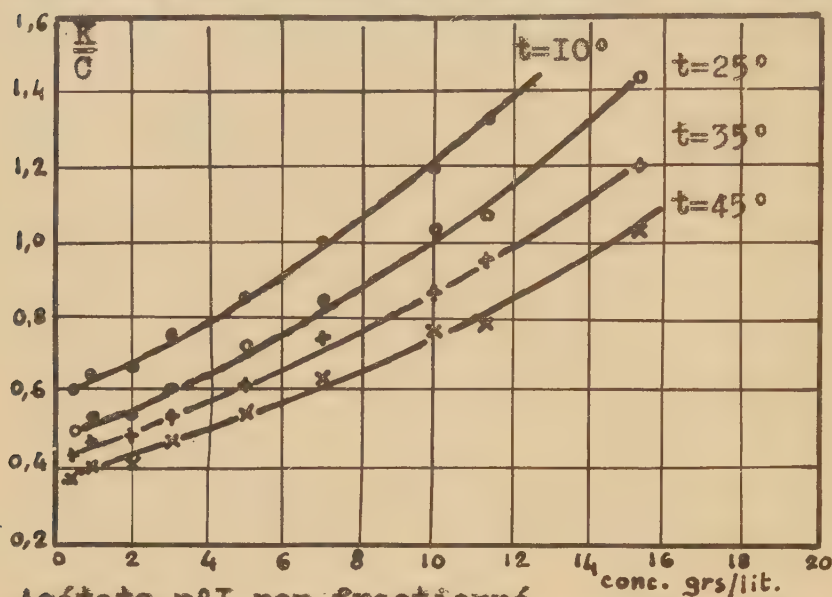
Conc.gr/lit.	T = 10°	T = 25°	T = 35°	T = 45°
1	0,680	0,570	0,480	0,420
2	1,400	1,120	1,000	0,900
3	2,400	1,950	1,690	1,470
5	4,360	3,710	3,150	2,800
7	7,120	5,800	5,250	4,550
10	12,400	10,100	8,720	7,900

Tableau 11.

Valeurs des constantes K pour les solutions d'acé-
tates de cellulose dans le mélange CH₂Cl₂ C²H⁵OH

Conc.gr/lit.	T = 10°	T = 25°	T = 35°
0,5	0,244	0,195	0,171
1	0,500	0,420	0,360
2	1,100	0,880	0,780
3	1,850	1,460	1,320
5	3,480	2,710	2,500
7	5,400	4,330	3,730
10	9,400	7,500	6,880

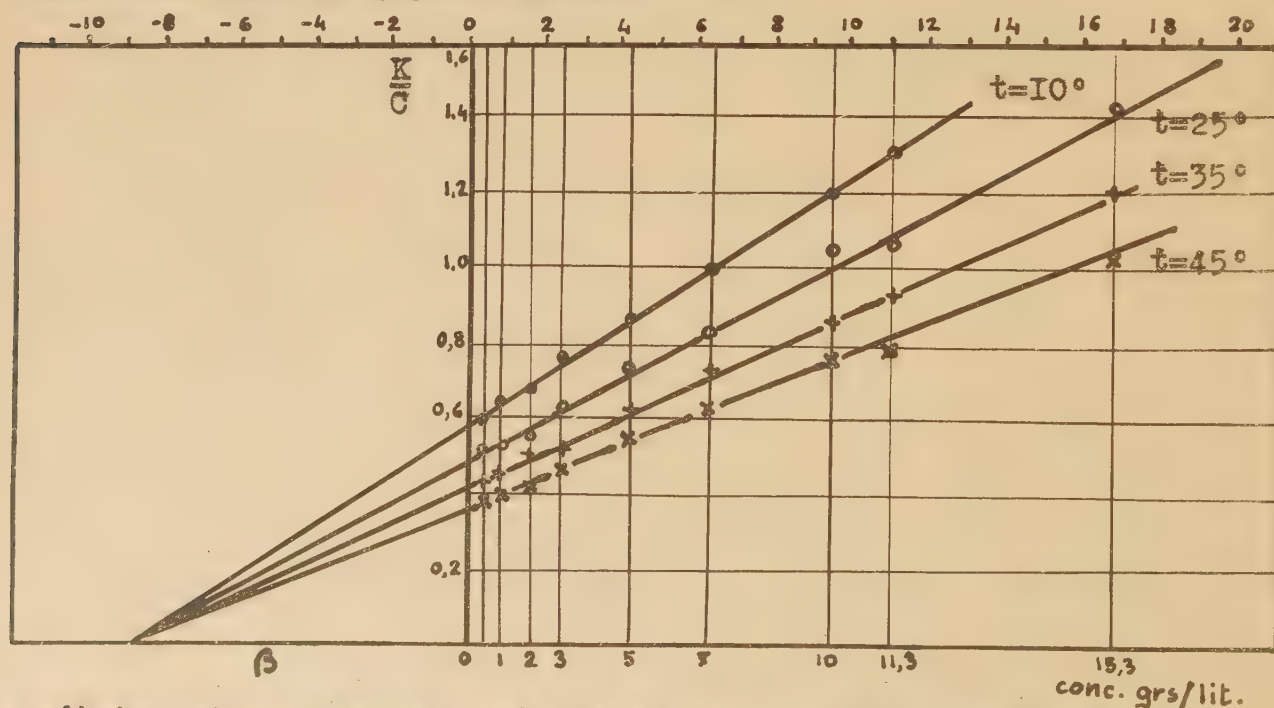
En portant sur un diagramme en fonction de la concentration, les valeurs de "K" ou mieux de K/C pour avoir une plus grande précision aux faibles valeurs, nous constatons que nous obtenons un réseau de courbes (voir figure 56). Si nous redressons ces courbes par un procédé graphique (voir figure 57) (*) nous remarquons les particularités suivantes:



Acétate n°I non fractionné
Solutions dans le glycol formol Fig. 56

1°- La fonction de la concentration $f(C)$ reliant K/C à la concentration C est indépendante de la température et de la nature du solvant.

2°- Les différentes droites représentatives viennent converger en un même



Acétate n°I non fractionné-Solutions dans le glycol formol.

Fig. 57

(*) Les figures 56 et 57 sont relatives aux solutions dans le glycol formol; des représentations semblables sont obtenues pour les solutions dans les autres solvants; nous ne les avons pas reproduites pour ne pas surcharger ce travail.

point situé sur l'axe des abscisses, la position de ce point de convergence est indépendante de la température et de la nature du solvant.

Il est donc possible d'établir une relation permettant de calculer K/C et par suite " K " si l'on connaît quelques constantes. Cette relation serait de la forme:

$$\frac{K}{C} = \alpha [\beta + f(C)] f(T) \dots\dots\dots (7)$$

dans laquelle:

α = coefficient variable selon la nature du solvant.

β = coefficient variable sans doute avec la nature du corps dissous.

$f(C)$ = fonction de la concentration reliant K/C à la concentration.

$f(T)$ = fonction de la température.

Remarque.

Nous conservons pour cette étude la fonction $f(C)$ reliant K/C à C , et non pas $f'(C)$ reliant K à C , cette dernière fonction simplifierait apparemment la relation (7) puisque:

$$f'(C) = C [\beta + f(C)]$$

mais comme nous opérons par voie graphique la précision est plus grande avec $f(C)$ qu'avec $f'(C)$. De plus $f(C)$ fait intervenir une constante supplémentaire qui dépend de la nature du corps dissous, cette hypothèse sera vérifiée pour des substances autres que les acétates de cellulose, en particulier des composés vinyliques et des polyamides.

CALCUL DE LA FONCTION $f(C)$.

Si nous portons sur un diagramme la fonction $f(C)$ en dépendance de la concentration " C ", nous constatons que nous obtenons une courbe ayant sensiblement la forme d'un arc de sinus hyperbolique (voir la figure 58 ci-après).

L'équation de la courbe en trait plein est:

$$4 (e^{0,1c} - e^{-0,1c})$$

Nous constatons qu'il y aurait intérêt à calculer la concentration en grammes pour 100 centimètres cubes de solvant, ce qui simplifierait la relation ci-dessous:

$$4 (e^{c'} - e^{-c'})$$

c' en grs/100cc.

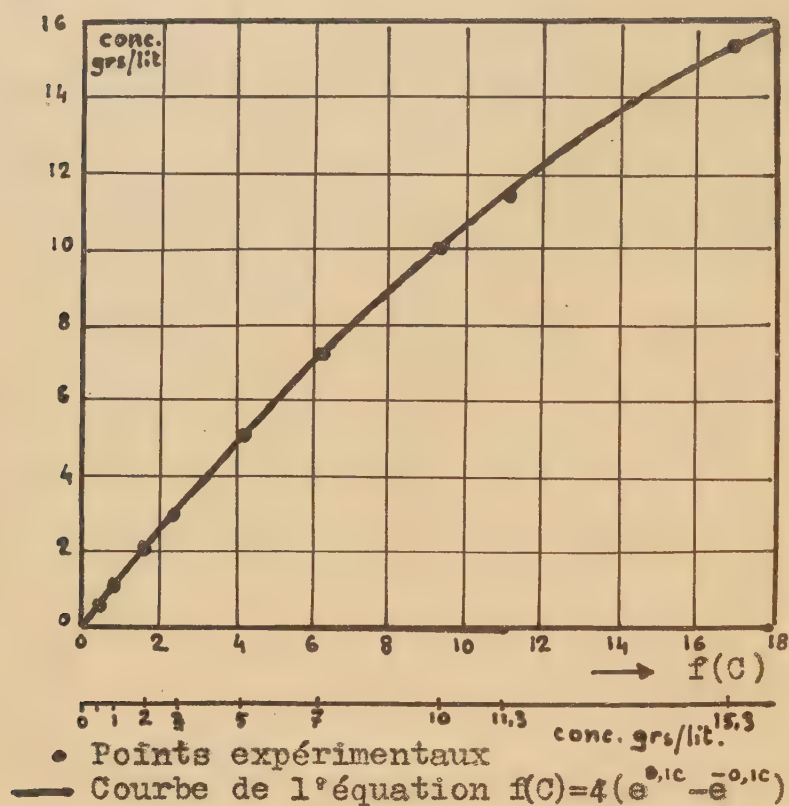


Fig. 58

Nous allons essayer de comprendre pourquoi dans cette fonction de la concentration, nous trouvons un terme variant en sens inverse de la concentration.

Le premier terme $e^{0,1C}$ représente l'influence de la concentration proprement dite, le second terme $\bar{e}^{0,1C}$ représente probablement l'influence de la dissociation moléculaire et aussi peut-être celle de la solvation; essayons de voir si cela est en accord avec ce que l'on sait sur ces phénomènes.

a)- La dissociation moléculaire.— Considérons un acétate de cellulose que nous dissolvons dans un solvant donné. Les molécules du polymère à l'état solide sont très rapprochées les unes des autres, et nous pouvons admettre que du fait de ce rapprochement elles sont associées de manière à former d'énormes agrégats.

Sous l'influence du solvant les macromolécules du polymère s'écartent tout d'abord les unes des autres par suite de la pénétration entre les chaînes macromoléculaires des molécules relativement petites du solvant; c'est la phase de gonflement. La concentration diminuant peu à peu l'écartement des macromolécules augmente, mais est encore insuffisant pour s'opposer aux interactions entre chaînes voisines; il se forme des micelles plus ou moins grosses selon la concentration et la nature du solvant, et pour une dilution infinie les macromolécules seront complètement isolées les unes des autres (cas d'une solution vraie).

La viscosité étant une fonction de la surface libre des molécules, et la dissociation augmentant cette surface, il se produit le fait paradoxal en apparence que l'un des termes intervenant dans le calcul de la viscosité croît quand la concentration diminue. La présence de ce terme variant en sens inverse de la concentration provoque le point d'inflexion que nous avons rencontré chaque fois que nous avons essayé de tra-

duire par des courbes les variations de la viscosité en fonction de la concentration au voisinage de la concentration nulle.

b)- La solvatation. - Staudinger et Heuer (50) ont montré que dans le cas des solutions de colloïdes moléculaires la solvatation est proportionnelle à la longueur des chaînes, c'est à dire que quelque soit le degré de polymérisation il y a toujours le même nombre de molécules de solvant associées à un chaînon du polymère considéré. Comme dans notre travail nous comparons des solutions à la même concentration pondérale la solvatation est la même dans tous les cas et devrait s'éliminer avec notre mode de calcul.

Sakurada et Tanigucchi (51) ont montré également que la solvatation dans le domaine qui nous intéresse, ne varie pratiquement pas avec la température.

Liepatoff et Préobragenskaja (52) ont montré de leur côté que pour l'acétate de cellulose la solvatation croît lorsque la concentration diminue, mais d'une façon peu marquée.

D'après tout cela il semble bien que la présence du terme $\bar{e}^0,1^C$ soit imputable pour la plus grande part, aux phénomènes de dissociation moléculaire.

CALCUL DE LA FONCTION $f(T)$.

Si nous déterminons le coefficient angulaire des droites représentatives de K/C en fonction de $f(C)$ (voir figure 57) à partir de la relation:

$$\text{coefficient angulaire} = \frac{K}{C[f(C) + \beta]} = \alpha f(T)$$

nous obtenons les valeurs suivantes:

Tableau I2;

Solvant utilisé	T = 10°	T = 25°	T = 35°	T = 45°
Glycol formal	0,0650	0,0527	0,0460	0,0410
Acétone	0,0675	0,0540	0,0475	0,0425
Mélange CH ₂ Cl ₂ /C ₂ H ₅ OH	0,0515	0,0415	0,0365	-

Si nous portons sur un diagramme les valeurs du coefficient angulaire moyen en fonction de la température nous obtenons des arcs de courbe parallèles les uns aux autres. La courbe est difficile à extrapoler, mais il est certain qu'à une température suffisamment basse le coefficient angulaire doit être infini (viscosité infinie) alors que pour une température très

élevée il doit tendre vers zéro ainsi que la viscosité; il est d'ailleurs possible que le phénomène ne s'étende pas aussi loin et présente une discontinuité notamment lorsque le liquide passera à l'état gazeux (nous restons d'ailleurs loin de ce point de transformation).

Une des courbes correspondant à ces exigences est l'hyperbole équilatère, nous l'avons choisie parce qu'elle a le mérite d'être simple et que le peu de points en notre possession ne nous permet pas une plus grande précision. Nous avons alors:

coefficient angulaire X température = constante

Si nous prenons pour origine des températures, soit 0°C soit -273°C , nous n'obtenons pas de valeur constante, nous sommes contraints d'utiliser comme origine de température la valeur -50°C , nous obtenons alors pour la constante α les valeurs données au tableau I3 ci-dessous.

Tableau I3.

Solvant utilisé	$T=10^{\circ}\text{C}$ $t^{\circ}=50+10$	$T=25^{\circ}\text{C}$ $t^{\circ}=50+25$	$T=35^{\circ}\text{C}$ $t^{\circ}=50+35$	$T=45^{\circ}\text{C}$ $t^{\circ}=50+45$	Moyenne
Glycol formol	3,90	3,95	3,91	3,90	3,915
Acétone	4,05	4,05	4,04	4,04	4,045
Mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}^2\text{H}_5\text{OH}$	3,09	3,11	3,10	-	3,100

La fonction $f(T)$ peut être représentée par la relation

$$f(T) = \frac{I}{\theta + 50}$$

et l'équation finale des hyperboles tangentes aux droites représentatives de la viscosité propre η_{π} en fonction de R/G devient donc:

$$K = \frac{C \alpha}{\theta + 50} \left[9 + 4(e^{0,1C} - \bar{e}^{0,1C}) \right] \dots\dots(8)$$

C étant calculé en grammes par litre.

Cette température de -50°C serait une température critique correspondant à une viscosité infinie et peut-être aussi à un changement d'état physique; de nombreux brevets mentionnent en particulier que des triacétates de cellulose normalement insolubles dans l'acétone le deviennent lorsqu'ils ont été refroidis à des températures de -40°C à -60°C (53)(54)(55)(56).

DETERMINATION DE LA FONCTION $f(P)$.

Si nous portons sur un graphique les valeurs des degrés de polymérisation déterminés soit par voie osmotique soit par voie cryométrique en ordonnée et les valeurs de $f(P)$ déterminées par voie graphique en abscisse, nous obtenons une courbe (figure 59) qui à première vue semble être une hyperbole équilatère, mais il n'en n'est rien, car le produit:

$$P \times f(P)$$

n'est pas constant comme le montre le tableau I4 ci-dessous.

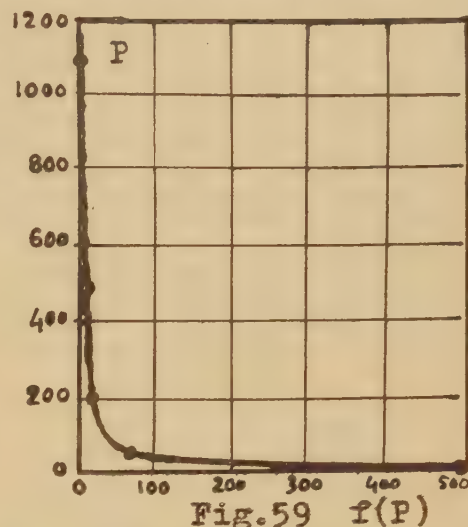


Tableau I4

	P	$f(P)$	$P \times f(P)$
Acétate de cellohexaose	6 cryom	490	2.940
Acétate { fraction soluble n° 1 { mél. acétone-eau	33 "	61	3.230
	200 osm.	14,9	3.700
Triacétate n° 2	480 "	9	4.320
Triacétate fibreux n°3	1100 "	6	5.250

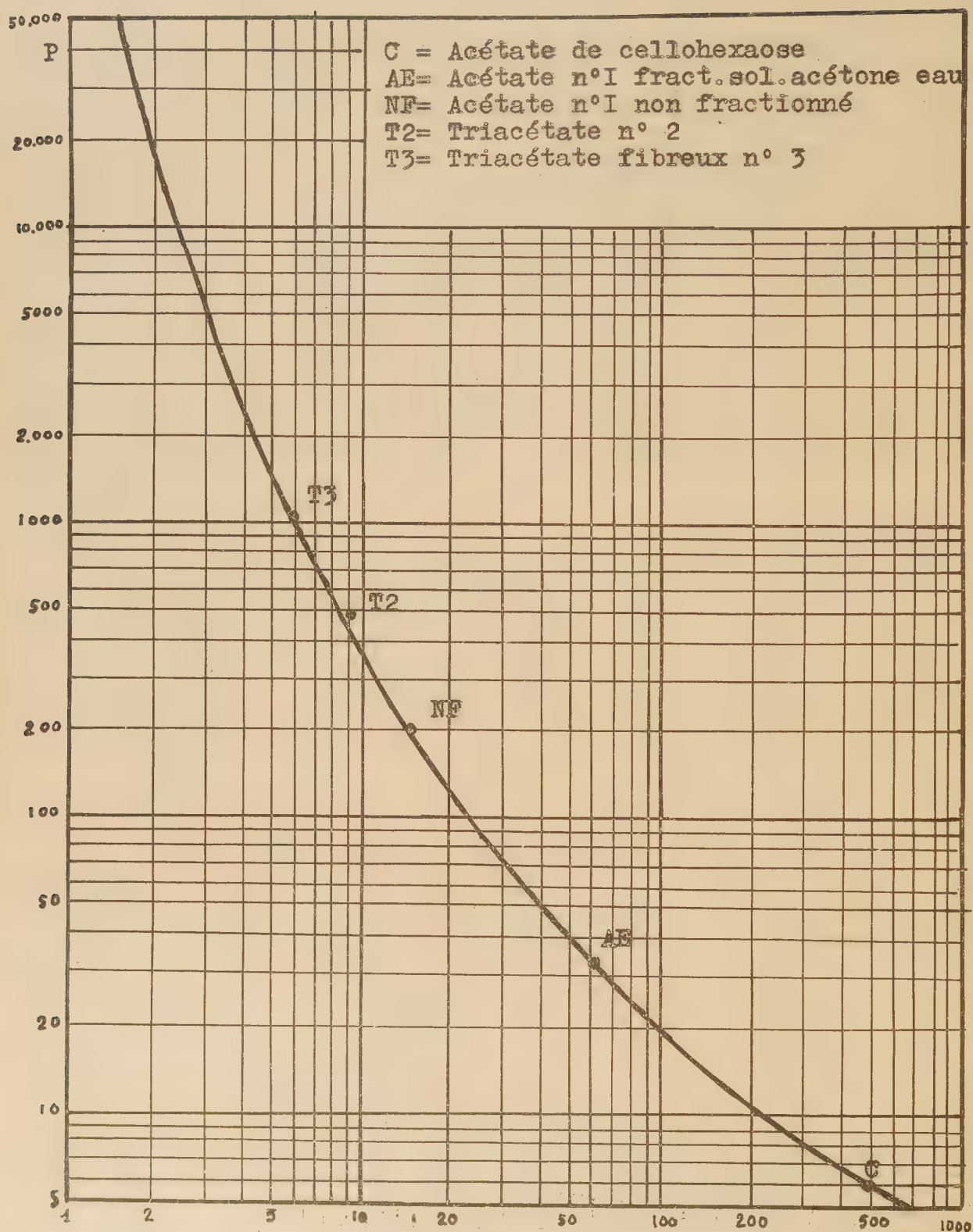
Si nous portons le logarithme du degré de polymérisation en fonction du logarithme de la fonction $f(P)$ nous obtenons une courbe d'allure logarithmique d'équation:

$$\log P = \frac{5,25}{f(P)^{0,301}} \dots\dots\dots (9)$$

Cette équation satisfait bien à la nécessité d'avoir pour:

$$P = 1 \quad ; \quad f(P) = -\infty$$

et de tendre vers zéro lorsque le degré de polymérisation croît; de plus les points expérimentaux se situent avec une bonne exactitude sur la courbe représentative comme le montrent les figures 60 et 61, ainsi que les chiffres du tableau I5.



courbe de l'équation

$$\log P = \frac{5,25}{f(P)^{0,307}}$$

f(P)

Fig. 60

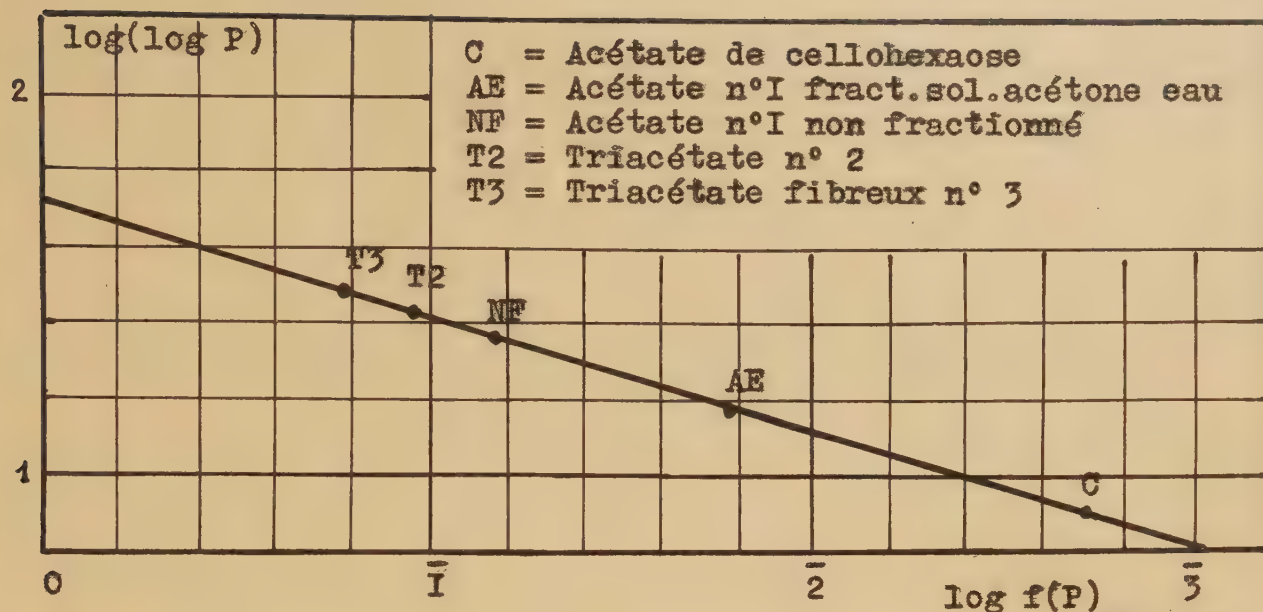


Fig. 6I

Tableau I5.

	$f(P)$ graphique	degré de polymérisation expérimental	calculé selon l'équation 9
Acétate de cellohexaose	490	6	6,05
Acétate { fraction soluble	61	33,1	31,13
n° 1 { mél. acétone eau	14,9	200	193,4
non fractionné	9	480	471
Triacétate n° 2	6	1100	1064
Tiacétate fibreux n° 3			

Nous verrons plus loin que cette même équation (9) est également valable pour les acétates et les chlorures de polyvinyle.

FORMULE GENERALE POUR LE CALCUL DES DEGRES DE POLYMERISATION A PARTIR DES MESURES DE VISCOSITE

Nous avons au cours de cette étude, établi un certain nombre de formules partielles, à savoir :

$$\log P = \frac{5,25}{f(P)^{0,307}} \dots\dots\dots (9)$$

$$f(P) = \frac{2 [K + \sqrt{K^2 + K\eta\pi f(G)}]}{\eta\pi} \dots\dots\dots (5)$$

$$K = \frac{\alpha}{\theta + 50} C [9 + 4 (e^{0,1C} - e^{-0,1C})] \dots\dots\dots (8)$$

$$f(G) = 4 \operatorname{th} \left(\frac{R}{G} 10^4 \right) \dots\dots\dots (2)$$

$$\frac{R}{G} = \frac{t\pi R^4}{4Q} \dots\dots\dots (1)$$

Si nous réunissons ensemble toutes ces équations partielles, nous arrivons à un ensemble si complexe qu'il devient pratiquement inutilisable:

$$\log P = 5,25 \left\{ \frac{\eta\pi}{2 \left\{ \frac{\alpha}{\theta+50} C [9+4(e^{0,1C}-e^{-0,1C})] + \sqrt{\left[\left\{ \frac{\alpha}{\theta+50} C [9+4(e^{0,1C}-e^{-0,1C})] \right\}^2 + \left\{ \frac{\alpha}{\theta+50} C [9+4(e^{0,1C}-e^{-0,1C})] \right\} \eta\pi 4 \operatorname{th}(t\pi R^4 10^4) \right]} \right\}} \right\}^{0,307}$$

Nous avons donc intérêt à conserver la notation simplifiée avec "K" dont les valeurs varient comme nous le verrons plus loin avec la nature du solvant et du corps dissous, et f(G) qui dépend à la fois du viscosimètre utilisé et de la viscosité de la solution.

Nous avons donc une formule globale :

$$\log P = 5,25 \left[\frac{7\pi}{2 \left\{ K + \sqrt{K^2 + K\eta\pi f(G)} \right\}} \right]^{0,307} \dots\dots\dots (10)$$

qui est valable non seulement pour les acétates de cellulose, mais aussi comme nous le verrons par la suite pour les dérivés vinyliques, et pour les polyamides moyennant le changement de la valeur de l'exposant.

Nous examinerons à la fin de cette étude les procédés susceptibles de faciliter l'emploi de cette formule:

Simplification par limitation de l'étendue de validité.

Etablissement de tableaux de calculs partiels.

Etablissement de nomogrammes.

Ces différents procédés étant appliqués aux différentes classes de produits étudiés.

Troisième Partie

DERIVES POLYVINYLIQUES

Les viscosités proprement dites ont été mesurées avec les mêmes viscosimètres que nous avons utilisés lors de l'étude des acétates de cellulose, en n'employant toutefois pour la plupart des mesures qu'un seul viscosimètre, quelques sondages étant faits de temps à autre avec le second viscosimètre pour vérifier l'influence du gradient de vitesse et en faisant varier également la vitesse d'écoulement par application d'une contre pression.

Les mesures ont été faites à différentes températures, 10 - 25 - 35 et 45°C pour les acétates de polyvinyle, 10 - 25 - 35 - 45 et 60°C pour les chlorures de polyvinyle en solution dans la cyclohexanone, 10 et 25°C seulement pour les solutions dans le mélange sulfure de carbone acétone dont la température d'ébullition n'est que de 38°C.

I - EXPLOITATION DES RESULTATS

A - Acétates de polyvinyle

I°- Acétate de vinyle monomère.

Nous remarquons que les solutions d'acétate de vinyle monomère dans le glycol formol et dans la cyclohexanone, ont des viscosités inférieures à celles des solvants, seule l'acétone donne des solutions plus visqueuses. Les viscosités relatives sont donc parfois inférieures à un, et les viscosités spécifiques négatives. C'est là une des observations qui nous a incité



Fig. 62

Acétate de vinyle monomère en solution dans le glycol formol
 • $t=10^\circ$ • $t=25^\circ$ + $t=35^\circ$ × $t=45^\circ$

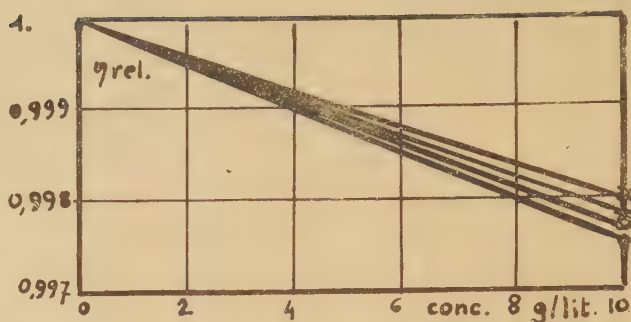


Fig. 63

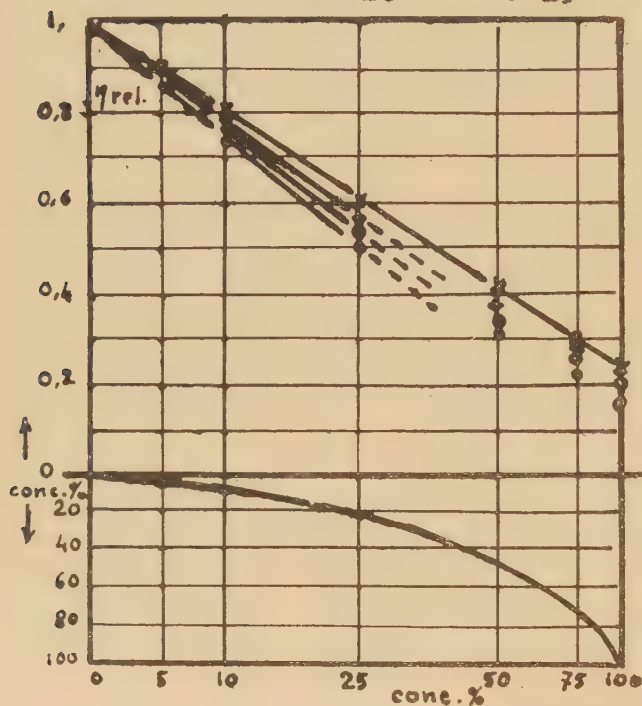


Fig. 64

Acétate de vinyle monomère
 en solution dans la cyclo-
 hexanone.

• $t=10^\circ$; • $t=25^\circ$; + $t=35^\circ$;
 × $t=45^\circ$.

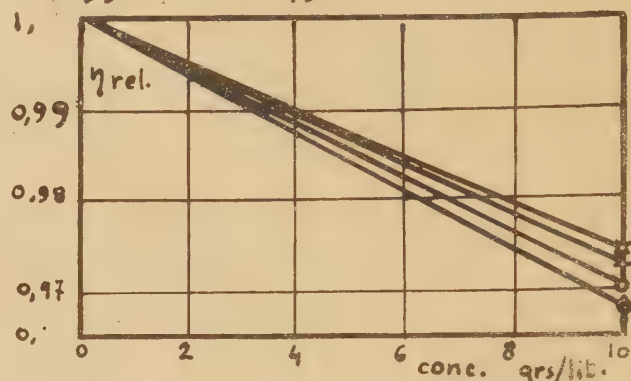
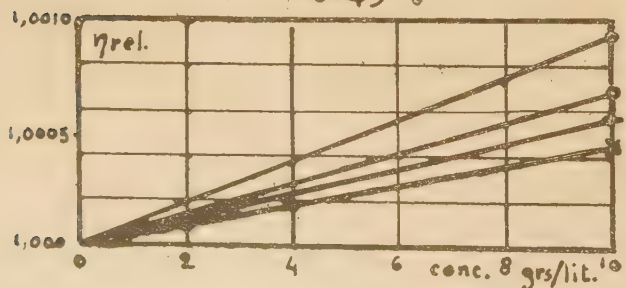


Fig. 65

Acétate de vinyle monomère
 en solution dans la cyclo-
 hexanone

• $t=10^\circ$; • $t=25^\circ$; + $t=35^\circ$;
 × $t=45^\circ$.

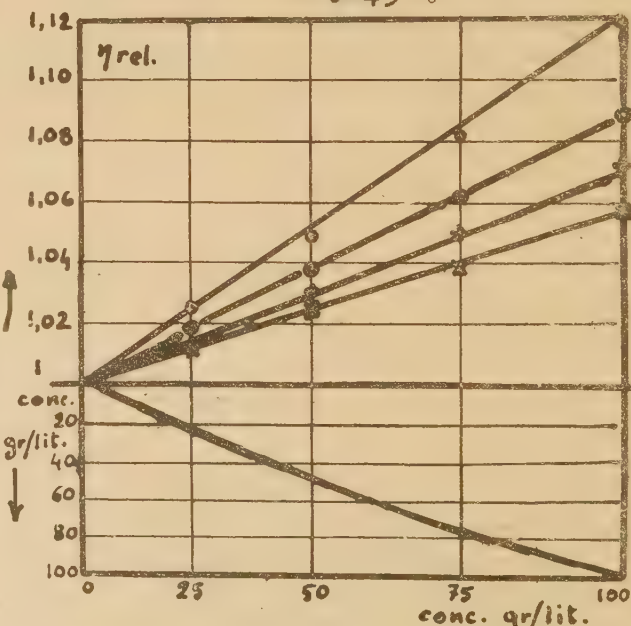


Fig. 66

Acétate de vinyle monomère en solution dans l'acétone.
 • $t=10^\circ$ • $t=25^\circ$ + $t=35^\circ$ × $t=45^\circ$

à chercher une autre forme de la viscosité qui ne soit jamais négative.

La détermination des viscosités relatives des solutions d'acétate de vinyle monomère n'étant pas possible par voie expérimentale aux concentrations de l'ordre de 10 grammes par litre, nous avons dû faire les mesures à des concentrations bien supérieures et extrapoler les résultats vers les faibles concentrations, après avoir, le cas échéant, redressé les courbes expérimentales. Nous nous sommes ainsi rendu compte qu'aux concentrations de 10 grammes par litre et en dessous, les viscosités relatives des solutions d'acétate de vinyle monomère sont une fonction linéaire de la concentration, comme nous l'avions déjà observé pour le pentacétate de glucose.

La détermination graphique des viscosités relatives de l'acétate de vinyle monomère est illustrée par les graphiques ci-après:

- Solutions dans le glycol formol figures 62 et 63
- Solutions dans la cyclohexanone figures 64 et 65
- Solutions dans l'acétone figures 66 et 67

La viscosité relative des solutions d'acétate de vinyle monomère peut être représentée jusqu'à 10 grammes par litre par la relation:

$$\eta_{rel.} = 1 + a C$$

"C" étant exprimé en grammes par litre.

"a" étant un coefficient variant avec la température et la nature du solvant.

Graphiquement nous avons trouvé pour "a" les valeurs données au tableau I6 ci-dessous:

Tableau I6.

Température	Solutions dans :		
	Glycol formol	Cyclohexanone	Acétone
10°	$-240,1 \times 10^{-6}$	$-3,36 \times 10^3$	$+94,4 \times 10^6$
25°	$-223,5 \times 10^{-6}$	$-3,04 \times 10^3$	$+69,6 \times 10^6$
35°	$-216,3 \times 10^{-6}$	$-2,82 \times 10^3$	$+57,6 \times 10^6$
45°	$-208,9 \times 10^{-6}$	$-2,62 \times 10^3$	$+46 \times 10^6$

En utilisant le même procédé que pour les acétates de cellulose, nous avons établi les relations ci-après qui nous permettent de calculer les valeurs de la viscosité relative de

l'acétate de vinyle monomère:

Pour les solutions dans le glycol formol:

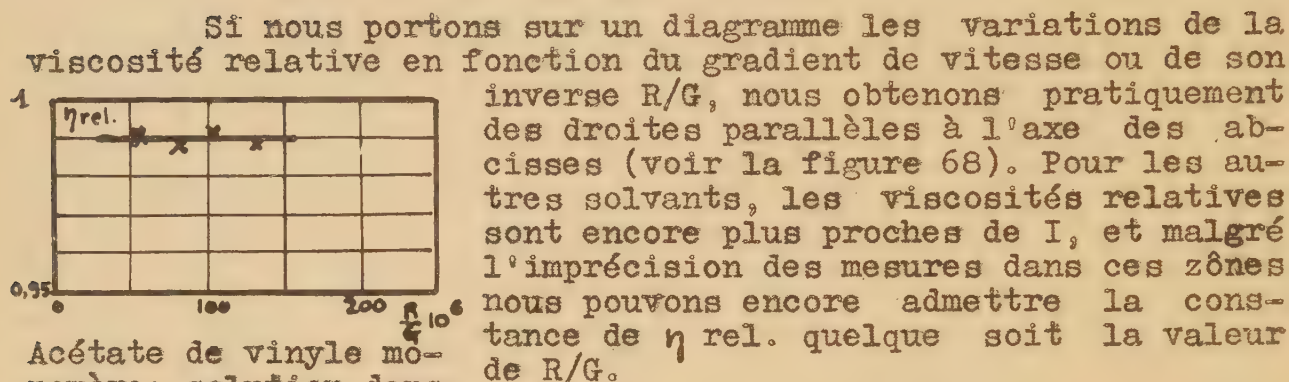
$$\eta_r = 1 - \frac{0,0668 C}{\theta + 273}$$

Pour les solutions dans la cyclohexanone:

$$\eta_r = 1 - \frac{0,375 C}{\theta + 100}$$

Pour les solutions dans l'acétone:

$$\eta_r = 1 + \frac{0,003355 C}{\theta + 25}$$



Acétate de vinyle monomère; solution dans l'acétone à 5 grs/lit
 $t=25^\circ$.

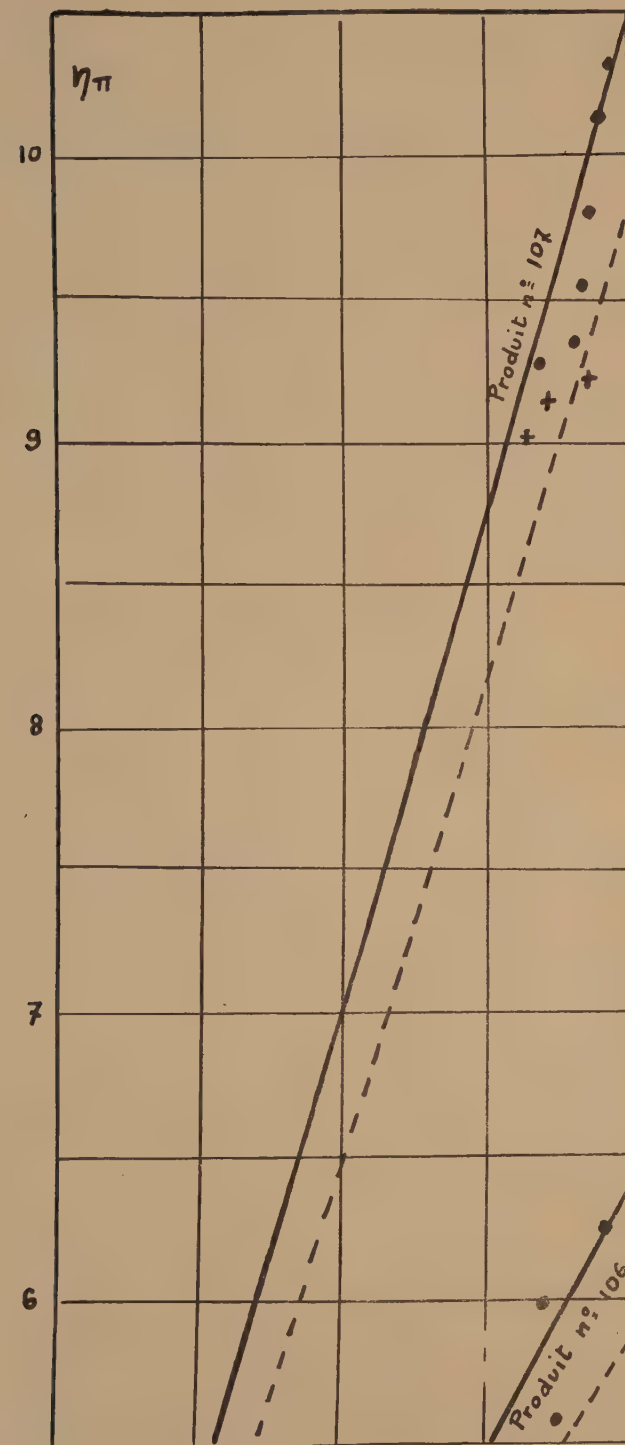
Fig. 68

2°- Acétates de polyvinyle.

Si nous portons en ordonnée sur un diagramme les valeurs de η_r obtenues pour les différents polymères examinés (qui par suite de la faible valeur du coefficient "a" du monomère, sont peu différentes des valeurs de la viscosité spécifique) et en abscisse les valeurs de la fonction $f(G)$ telle que nous l'avons déterminée au chapitre II de la seconde partie de cette étude (page 59); nous constatons, comme pour les acétates de cellulose, que les points expérimentaux se situent sur des faisceaux de droites venant converger sur l'axe des abscisses en des points différents pour chaque polymère (voir la figure 69).

DETERMINATION DE LA CONSTANTE "K"

Nous remarquons que les droites représentatives de chacun des polymères étudiés sont tangentes à des hyperboles équilatères, de la même manière que pour les acétates de cellulose. Nous désignons là encore par "K" la constante des hyperboles, dont nous avons déterminé par voie graphique les valeurs ci après rassemblées dans les tableaux I7 - I8 et I9.



Relation entre le degré de polymérisation
le gradient de vitesse et la viscosité propre

Acétates de polyvinyle

Solutions dans le glycol formol à 10 grs/lit.

températures { 25° • ———
 45° + ----

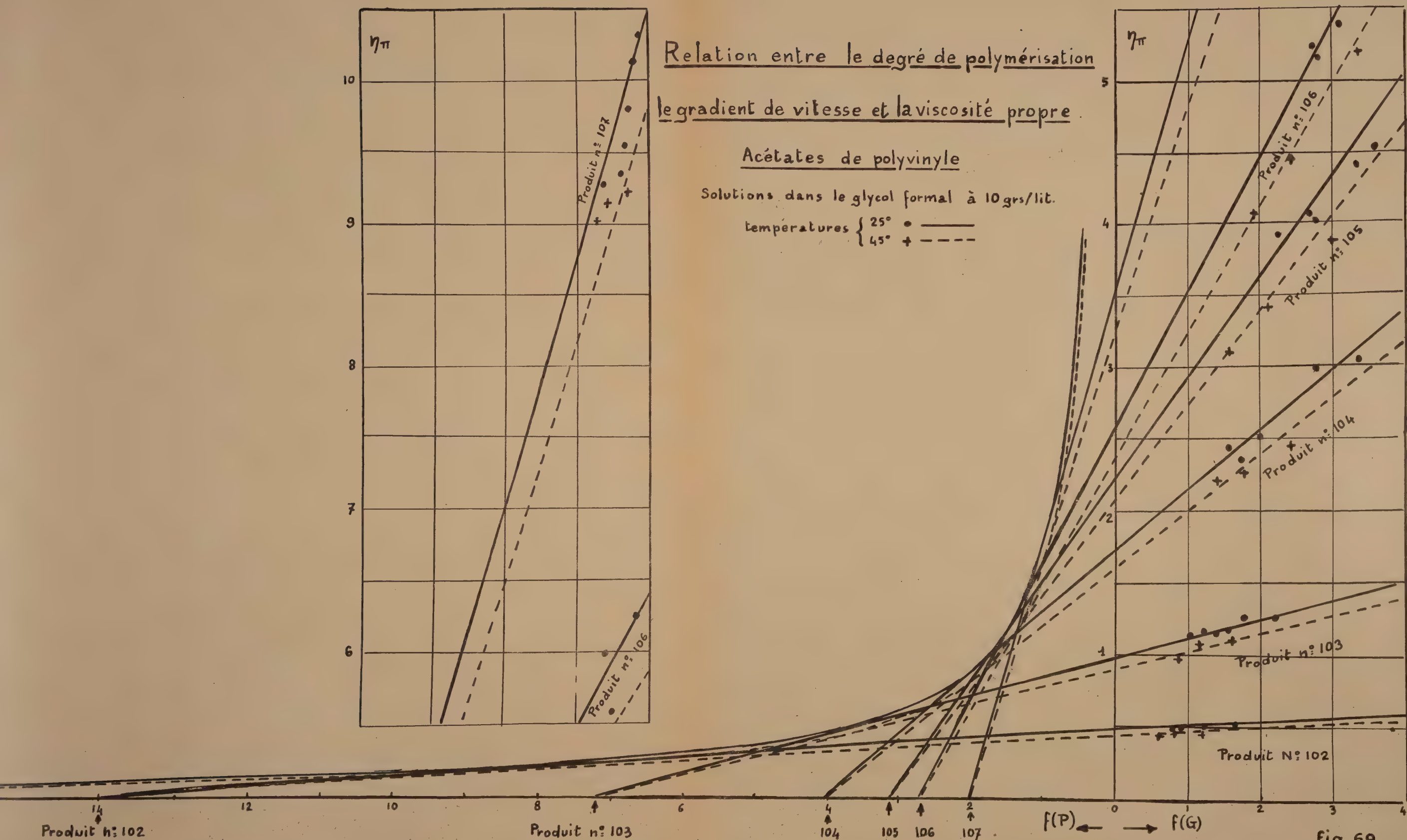


fig. 69

Tableau I7.

Valeurs des constantes "K" pour les solutions d'acétates de polyvinyle dans le glycol formal

Conc. g/l	T = 10°	T = 25°	T = 35°	T = 45°
1	0,126	0,121	0,116	0,113
3	0,408	0,390	0,378	0,366
5	0,750	0,710	0,690	0,665
7	1,120	1,064	1,036	0,987
10	1,800	1,720	1,660	1,600

Tableau I8

Valeurs des constantes "K" pour les solutions d'acétates de polyvinyle dans l'acétone.

Conc. g/l	T = 10°	T = 25°	T = 35°	T = 45°
1	0,103	0,098	0,094	0,091
3	0,336	0,321	0,306	0,297
5	0,605	0,570	0,555	0,535
7	0,903	0,868	0,833	0,815
10	1,420	1,380	1,340	1,310

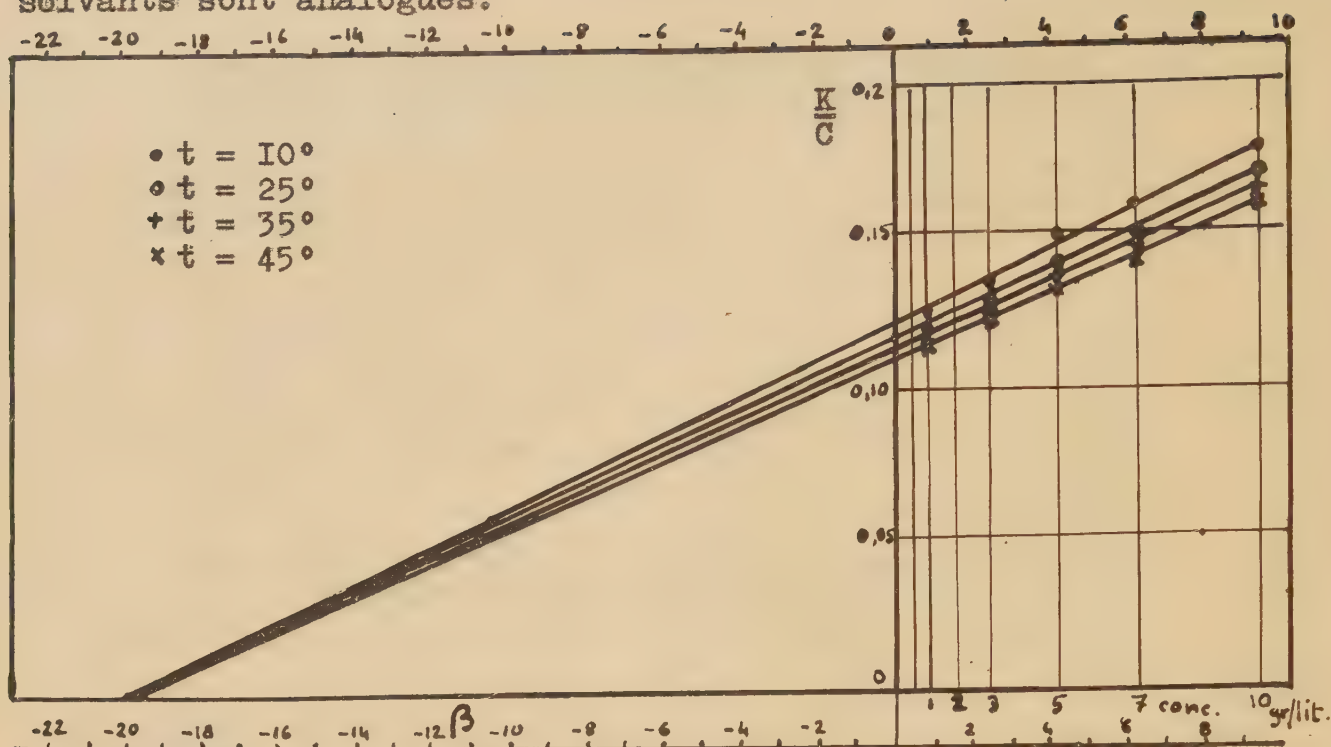
Tableau I9.

Valeurs des constantes "K" pour les solutions d'acétates de polyvinyle dans la cyclohexanone

Conc. g/l	T = 10°	T = 25°	T = 35°	T = 45°
1	0,109	0,103	0,100	0,097
3	0,351	0,333	0,324	0,315
5	0,635	0,600	0,585	0,570
7	0,952	0,910	0,882	0,861
10	1,540	1,470	1,420	1,380

En portant sur des diagrammes les valeurs de K/C en ordonnée et en abscisse les valeurs de $f(C)$ que nous avons déterminées pour les acétates de cellulose (voir chapitre II page 65) nous obtenons des réseaux de droites convergentes vers un même point. La figure 70 représente le graphique correspondant aux solutions dans le glycol formal; ceux correspondant aux autres

solvants sont analogues.



Acétates de polyvinyle-Solutions dans le glycol formol $f(C)$

Fig. 70

L'équation de ces droites est, par analogie avec ce que nous avons obtenu pour les acétates de cellulose.

$$\frac{K}{C} = \alpha [\beta + f(C)] f(T)$$

avec dans le cas des acétates de polyvinyle $\beta = 20$
 $f(C)$ étant identique pour les acétates de cellulose et pour les acétates de polyvinyle et égal à :

$$f(C) = 4 (e^{0,1C} - e^{0,1C})$$

CALCUL DE LA FONCTION $f(T)$.

A partir de diagrammes à grande échelle, nous obtenons les coefficients angulaires moyens des droites représentatives par la relation:

$$\text{coefficient angulaire} = \frac{K}{C [f(C) + \beta]} = \alpha f(T)$$

Les résultats trouvés graphiquement pour les coefficients angulaires sont groupés, en fonction de la température au tableau 20.

Tableau 20.

Coefficients angulaires des acétates de polyvinyle.

Solvants	T = 10°	T = 25°	T = 35°	T = 45°
Glycol formol	0,00610	0,00580	0,00560	0,00540
Acétone	0,00493	0,00470	0,00455	0,00440
Cyclohexanone	0,00520	0,00495	0,00480	0,00465

Si nous admettons par analogie avec ce que nous avons vu pour les acétates de cellulose, que nous sommes en présence d'une relation de la forme:

$$\text{coefficient angulaire} \times f(T) = \text{constante} = \alpha$$

nous obtenons pour α les valeurs ci-après en prenant pour origine des températures le zéro absolu -273°.

Tableau 21.

Constante α des acétates de polyvinyle.

Solvants	T = 10+273	T = 25+273	T = 35+273	T = 45+273
Glycol formol	1,725	1,728	1,725	1,717
Acétone	1,395	1,401	1,402	1,398
Cyclohexanone	1,471	1,475	1,478	1,478

Les valeurs moyennes ressortent à:

Glycol formol = 1,724

Acétone = 1,399

Cyclohexanone = 1,475

La fonction $f(T)$ peut donc être représentée par la relation:

$$f(T) = \frac{1}{\theta + 273}$$

et les valeurs des constantes "K" des hyperboles tangentes aux droites représentatives de la viscosité propre η_{π} en fonction de $f(G)$ peuvent donc être calculées par la relation:

$$K = \frac{C \alpha}{\theta + 273} [20 + 4 (e^{0,1C} - e^{0,1C_0})]$$

Cette relation est analogue à celle établie pour les acétates de cellulose, elle n'en diffère que par les valeurs de, α , β et $f(T)$

DETERMINATION DE LA FONCTION $f(P)$.

Si nous comparons les valeurs de $f(P)$ que nous avons obtenues par voie graphique à partir de diagrammes à grande échelle, avec les valeurs du degré de polymérisation déterminées à partir des mesures osmotiques ou cryométriques (voir le tableau 22 ci-après), nous constatons que les points figuratifs de $\log f(P)$ en fonction de $\log P$ viennent se situer sur la courbe d'équation

$$\log P = \frac{5,25}{f(P)^{0,307}}$$

que nous avons déjà établie pour les acétates de cellulose (voir plus loin la figure 75).

Tableau 22.

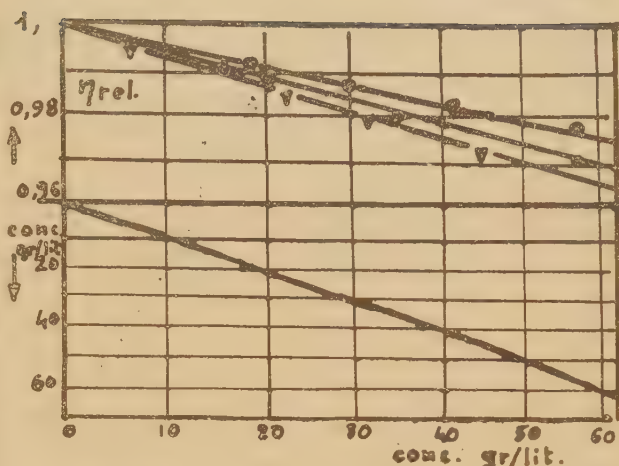
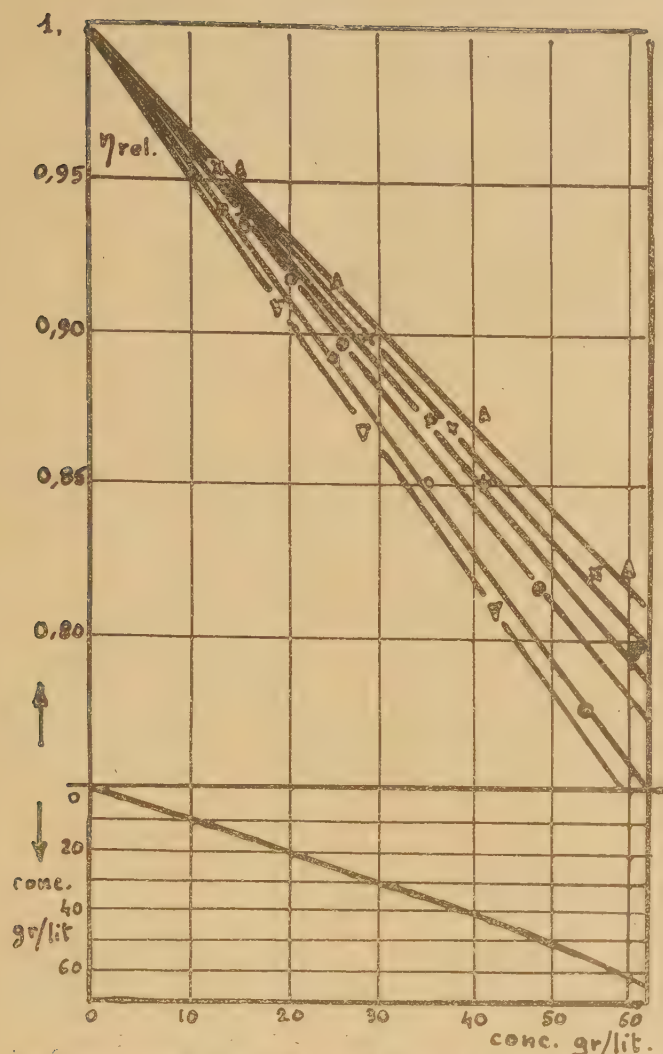
Références	Valeurs expérimentales pour			Valeurs mesurées de P
	glycol formal	$f(P)$ Acétone	cyclo-hexanone	
Produit n° IOI	50	50	50	39
Produit n° IO2	14	14	14	692(?)
Produit n° IO3	7,2	7,2	7,2	648
Produit n° IO4	4	4,2	3,9	2.900
Produit n° IO5	3,1	3,1	3,1	6.650
Produit n° IO6	2,7	2,8	2,8	-
Produit n° IO7	2	-	-	-

B - Chlorures de polyvinyle

I°- Chlorure de vinyle monomère.

Les solutions de chlorure de vinyle monomère dans les deux solvants étudiés ont des viscosités très inférieures à celles des solvants; les viscosités relatives sont très inférieures à 1 et les viscosités spécifiques négatives; c'est là la principale observation qui nous a incité à rechercher une autre forme de la viscosité qui soit toujours positive.

Les figures 71 et 72 ci-après montrent les variations de la viscosité relative du chlorure de vinyle monomère en fonction de la concentration. Là encore nous trouvons des variations



Chlorure de vinyle monomère
Solutions dans le mélange
sulfure de carbone-acétone

Fig. 72

▼ t= 0°; ○ t=10°; ● t=25°;
+ t=35°; × t=45°; ▼ t=60°;

Chlorure de vinyle monomère
Solutions dans la cyclo-
hexanone.

Fig. 71

linéaires en fonction de cette valeur, lorsqu'elle ne dépasse pas 15 grammes par litre environ; variations pouvant être représentées par la relation:

$$\eta_{r.} = 1 + a C$$

C étant exprimé en grammes par litre.

Nous avons trouvé pour "a" les valeurs ci-après:

Tableau 23.

Température	Solutions dans	
	Cyclohexanone	Mélange CS ² /Acétone
0°C	- 0,00482	- 0,00065
10°C	- 0,00462	- 0,00058
25°C	- 0,00420	- 0,00050
35°C	- 0,00394	-
45°C	- 0,00374	-
60°C	- 0,00350	-

On peut également introduire la température en variable et écrire:

Pour la cyclohexanone:

$$\eta_{\text{rel.}} = 1 - \frac{0,732 \text{ } ^\circ\text{C}}{\theta + 150}$$

Pour le mélange sulfure de carbone acétone I/I.

$$\eta_{\text{rel.}} = 1 - \frac{0,0525 \text{ } ^\circ\text{C}}{\theta + 80}$$

2°- Chlorures de polyvinyle.

Nous avons opéré pour les chlorures de polyvinyle de la même manière que pour les acétates de cellulose et les acétates de polyvinyle en utilisant les mêmes méthodes.

Nous avons porté sur un diagramme les valeurs de la viscosité propre en fonction de $f(G)$, et nous avons tracé les droites tangentes aux hyperboles. Comme pour les études précédentes, les points expérimentaux viennent pratiquement se situer sur des faisceaux de droites venant converger sur l'axe des abscisses en des points différents pour chaque polymère. (voir la figure 73 ci-après)

DETERMINATION DE LA CONSTANTE "K".

Nous avons déterminé expérimentalement les valeurs des constantes "K" des hyperboles tangentes que nous avons groupées dans les tableaux 24 et 25 ci-dessous.

Tableau 24.

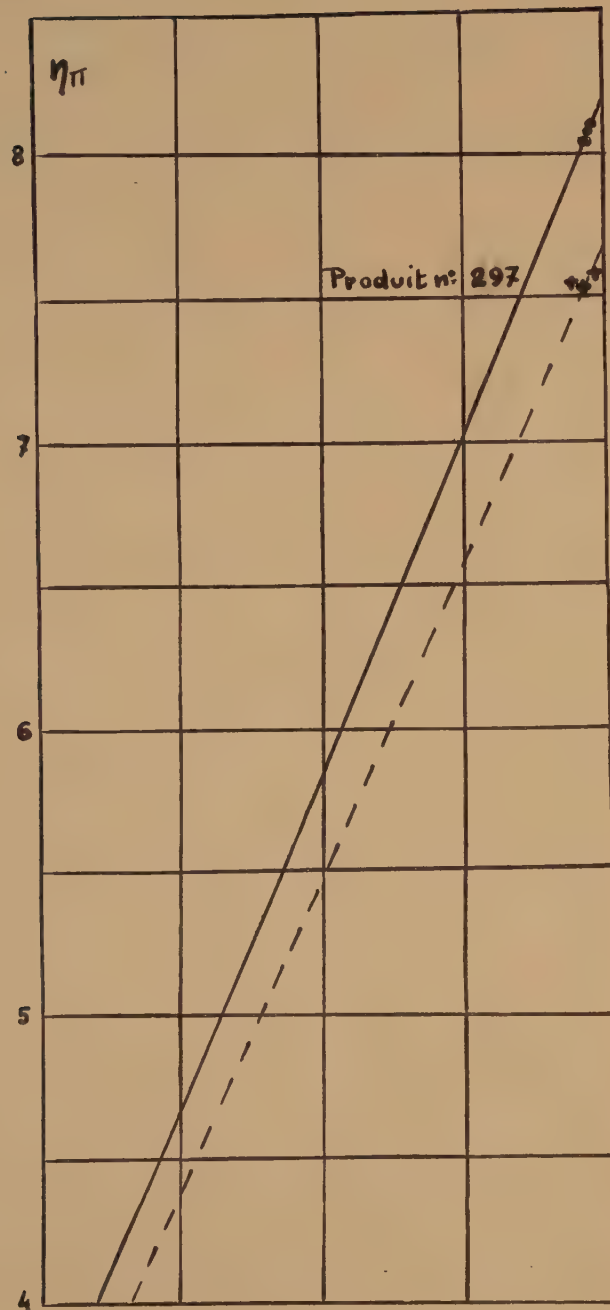
Solutions dans la cyclohexanone.

Conc.g/l	T = 10°	T = 25°	T = 35°	T = 45°	T = 60°
1	0,205	0,195	0,186	0,180	0,170
3	0,660	0,625	0,600	0,580	0,555
5	1,170	1,120	1,060	1,040	0,985
7	1,750	1,650	1,600	1,550	1,480
10	2,800	2,650	2,580	2,520	2,400

Tableau 25

Solutions dans le mélange sulfure de carbone-acétone I/I.

Conc.g/l	T = 10°	T = 25°
1	0,182	0,168
3	0,595	0,545
5	1,050	0,960
7	1,575	1,450
10	2,500	2,300



Relation entre degré de polymérisation
gradient de vitesse et viscosité propre des
Chlorures de polyvinyle

Solutions dans la cyclohexanone à 10 grs/litre

Températures { 25° ———
 45° - - - -

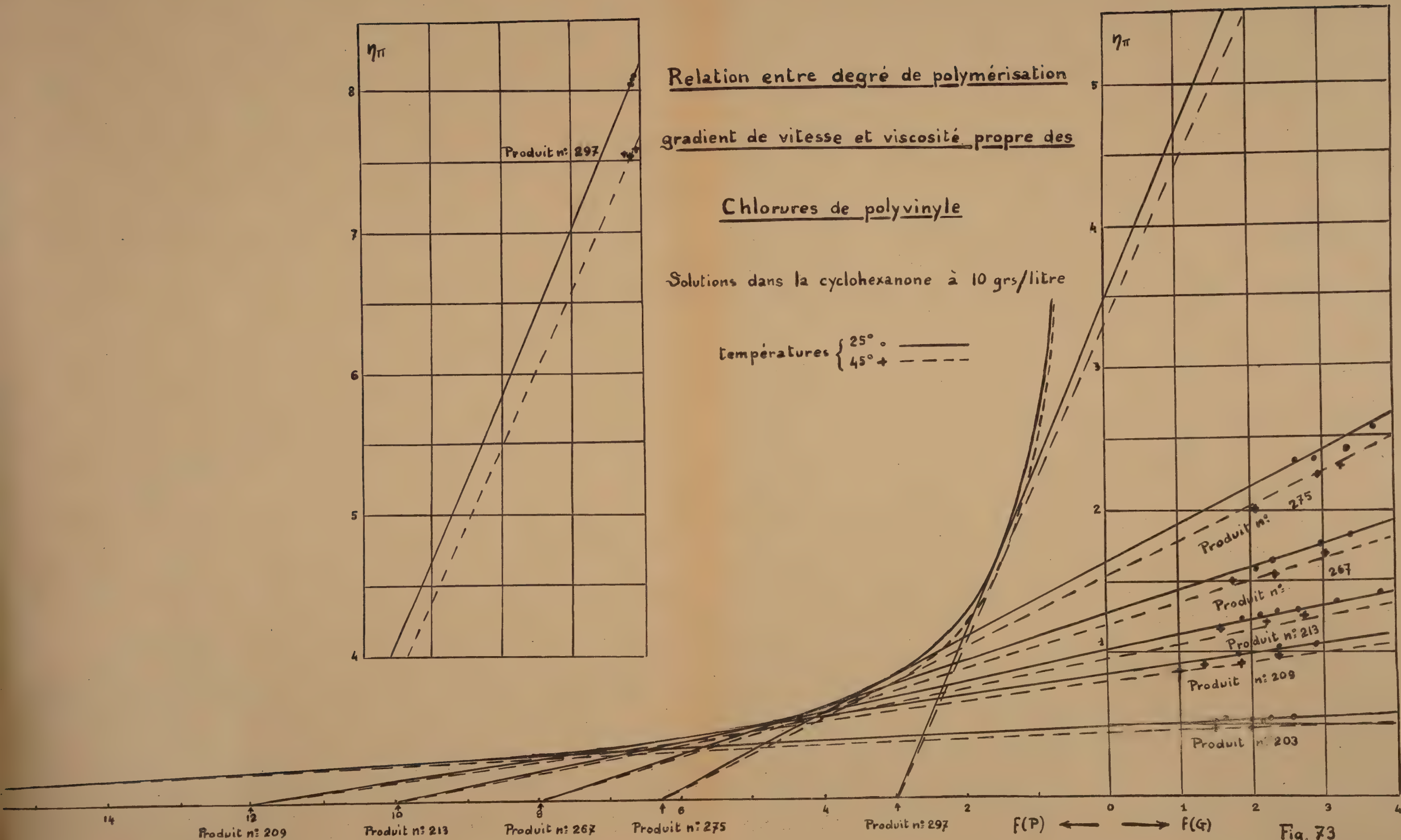
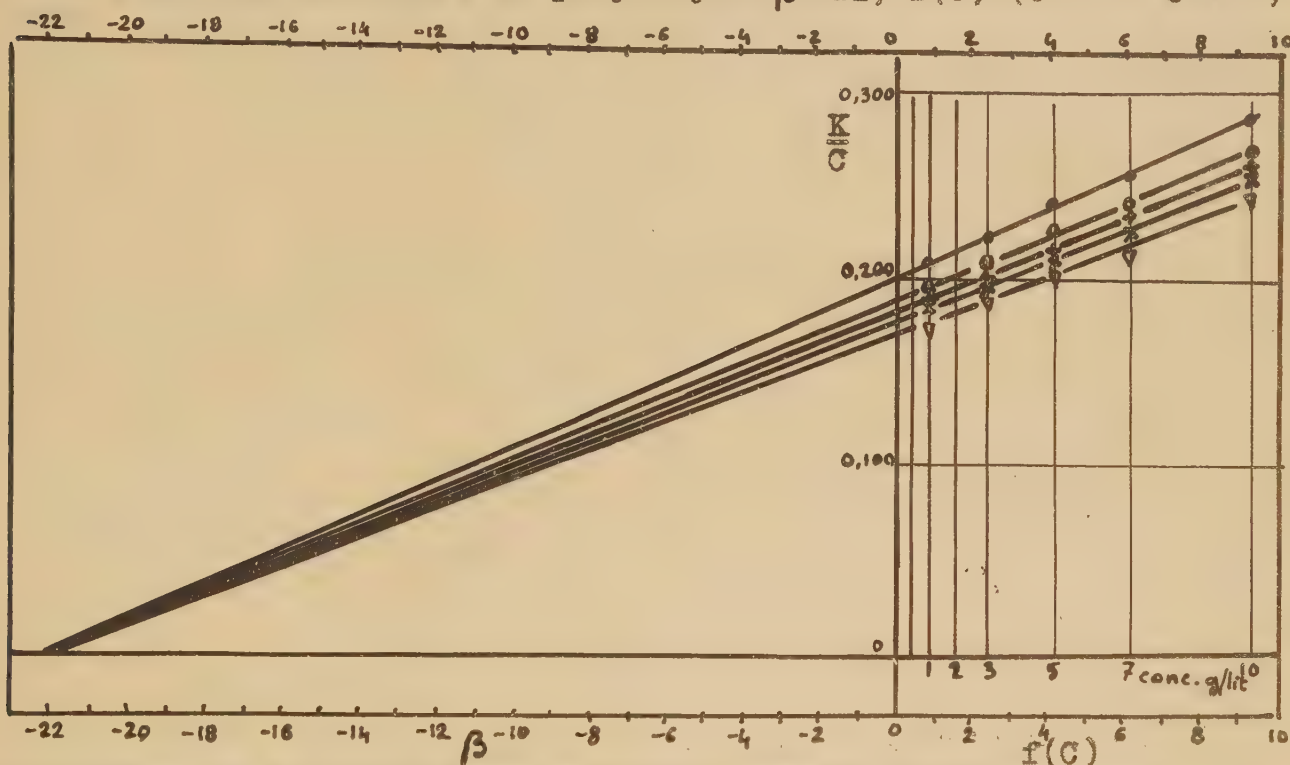


Fig. 73

En portant sur des diagrammes les valeurs de K/C en ordonnée et en abscisse les valeurs de $f(C)$ que nous avons déterminées lors de l'étude des acétates de cellulose, nous obtenons encore des réseaux de droites convergentes vers un même point situé sur l'axe des abscisses. L'équation de ces droites étant par analogie avec ce que nous avons déjà vu avec les autres polymères étudiés (voir la figure 74 ci dessous).

$$\frac{K}{C} = \alpha [\beta + f(C)] f(T)$$

avec pour les chlorures de polyvinyle: $\beta = 22$; $f(C) = (e^{0,1C} - e^{0,1C_0})$



Chlorures de polyvinyle en solution dans la cyclohexanone.

• $t = 10^\circ$; ◦ $t = 25^\circ$; + $t = 35^\circ$; x $t = 45^\circ$; ▼ $t = 60^\circ$.

Fig. 74

DETERMINATION DE LA FONCTION $f(T)$.

A partir des diagrammes à grande échelle, nous déterminons les coefficients angulaires moyens des droites représentatives par la relation:

$$\text{coefficient angulaire} = \frac{K}{C [f(C) + \beta]} = \alpha f(T)$$

Le tableau 26 ci-après groupe les valeurs de ce coefficient angulaire en fonction de la température.

Tableau 26.

Coefficients angulaires des droites K/C en fonction de f(C)

Solvants	T = 10°	T = 25°	T = 35°	T = 45°	T = 60°
Cyclohexanone	0,00890	0,00840	0,00825	0,00795	0,00760
Mélange CS ₂ /Acétone	0,00800	0,00750	—	—	—

Si nous essayons, par analogie avec ce que nous avons obtenu pour les acétates de polyvinyle, de prendre pour f(T) l'inverse de la température absolue, nous obtenons pour chaque solvant une même valeur pour α quelque soit la température considérée. Le tableau 27 ci-dessous groupe ces valeurs.

Tableau 27.

Valeurs de α pour les chlorures de polyvinyle.

Solvants	T=10°	T=25°	T=35°	T=45°	T=60°	Moyenne
Cyclohexanone	2,52	2,50	2,54	2,52	2,52	2,52
Mélange CS ₂ /Acétone	2,26	2,235	—	—	—	2,25

La fonction f(T) est donc bien représentée par la relation:

$$\frac{I}{\theta + 273}$$

et les valeurs des constantes "K" des hyperboles tangentes aux droites représentatives de la viscosité propre en fonction de R/G peuvent donc être calculées par la relation:

$$K = \frac{C \cdot \alpha}{\theta + 273} \left[22 + 4 (e^{0,1C} - e^{-0,1C}) \right]$$

analogue à celles déjà obtenues pour les acétates de cellulose et pour les acétates de polyvinyle.

DETERMINATION DE LA FONCTION f(P).

Nous comparons les valeurs de f(P) obtenues par voie graphique à partir des diagrammes à grande échelle avec les valeurs du degré de polymérisation déterminées à partir des mesures osmométriques ou cryométriques (voir tableau 28).

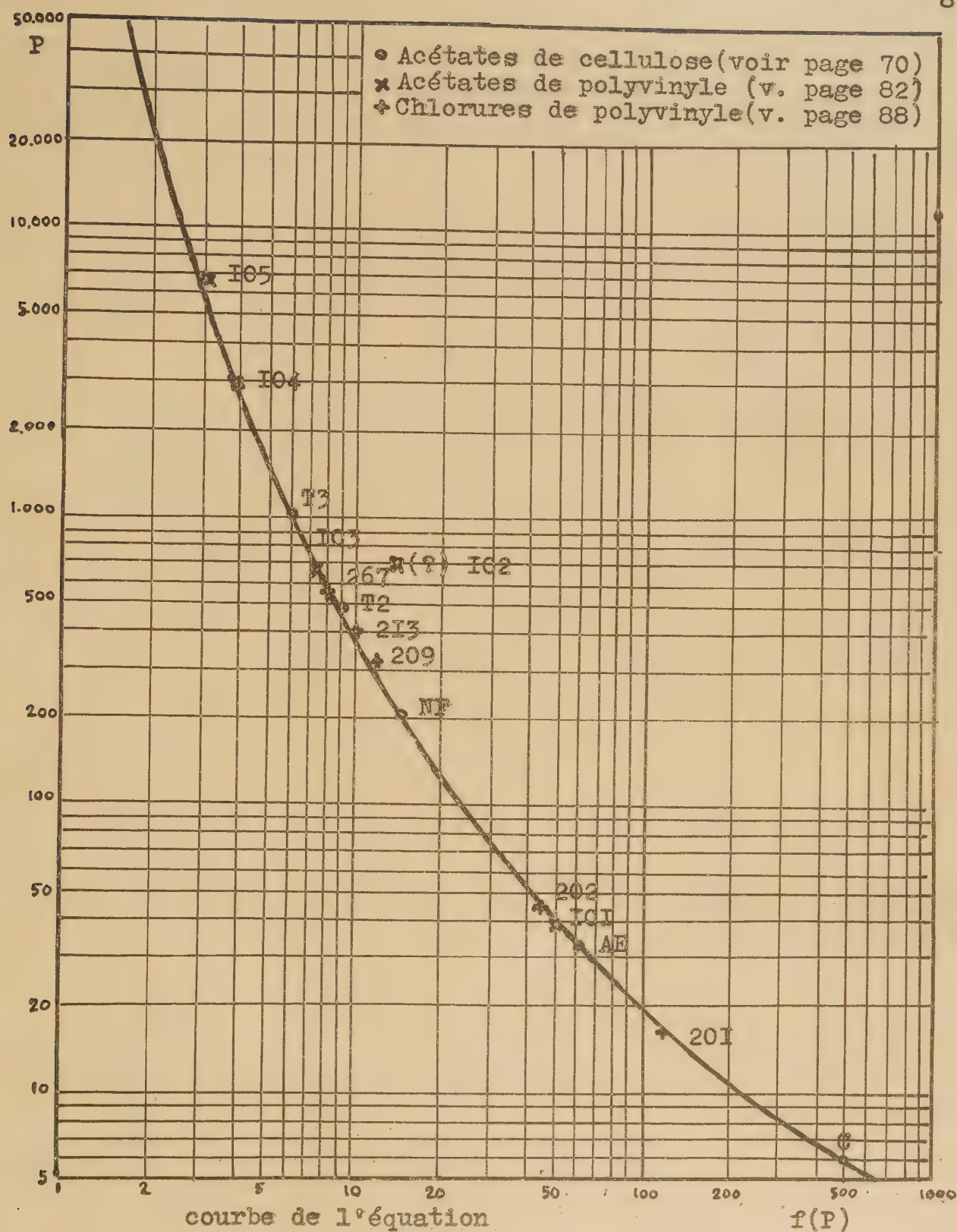


Fig. 75

Tableau 28.

Echantillons de chlorures de polyvinyle	Valeurs expérimentales de f(P)		Valeurs du D.P. déterminées expérimentalement
	Mélange CS ² Acétone I/I	Cyclohexanone	
Produit n° 201	105-117	-	~ 16,7
Produit n° 202	48	44	~ 45
Produit n° 203	20,4	21,9	-
Produit n° 209	12,6	12,1	320
Produit n° 213	10,4	10	400
Produit n° 267	8	8	576
Produit n° 275	6,2	6,2	-
Produit n° 296	2,8	3	-

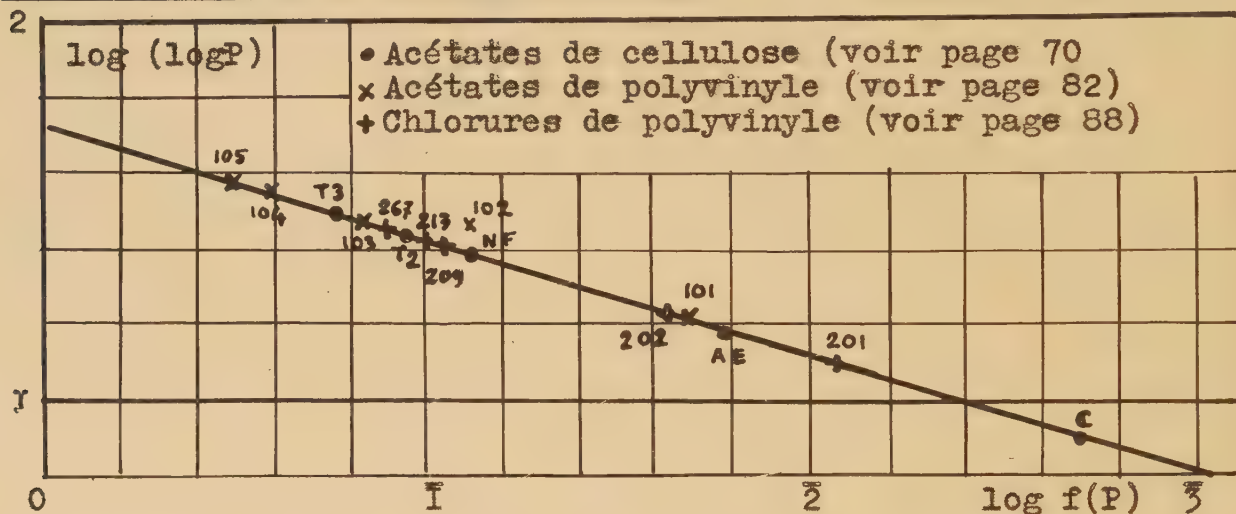


Fig. 76

En portant les points figuratifs sur le même diagramme que nous avons utilisé pour les acétates de cellulose et les acétates de polyvinyle, nous constatons que ces points figuratifs viennent bien se situer sur la courbe:

$$\log P = \frac{5,25}{f(P)^{0,307}}$$

comme le montrent les figures 75 et 76; la même relation (10) est donc applicable à la fois pour les acétates de cellulose, les acétates de polyvinyle et les chlorures de polyvinyle.

$$\log P = 5,25 \left[\frac{\eta \pi}{2 \left\{ K + \sqrt{K^2 + K \eta \pi f(G)} \right\}} \right]^{0,307} \dots \dots (10)$$

Quatrième partie

POLYAMIDES

MESURE DES VISCOSITES.

Pour alléger un peu ce travail les déterminations ont été faites qu'aux concentrations de 1-5 et 10 grammes par litre et cela à une seule température de 25°C.

Pour nous permettre de calculer la viscosité propre des trois échantillons examinés, nous avons pris comme monomère le sel correspondant: l'adipate d'hexaméthylène diamonium, bien que ce ne soit pas exactement le monomère puisque indépendamment des deux molécules d'eau supplémentaires, les fonctions ne sont pas les mêmes (sel au lieu d'amide):



mais comme cela s'est déjà présenté pour les acétates de cellulose, le monomère réel n'existe pas et nous prenons le corps le plus approchant, les corrections nécessaires étant faites automatiquement lors de la détermination expérimentale des différentes constantes.

Pour l'adipate d'hexaméthylène diamonium, nous avons constaté que la viscosité relative pouvait être calculée entre 0 et 15 grammes par litre à 25°C par la relation:

$$\eta_{\text{rel}} = 1 + (0,014 C)$$

C étant exprimé en grammes par litre.

Relation entre degré de polymérisation-gradient de vitesse et viscosité propre.

Polyamides en solution dans le métacrésol à 25°C

Produit n° 301	15r/lit •	5 gr/lit ⊙	10 gr/lit □	—
Produit n° 302	15r/lit +	5 gr/lit ⊕	10 gr/lit ⊞	- - -
Produit n° 303	15r/lit x	5 gr/lit ⊗	10 gr/lit ⊠	- . -

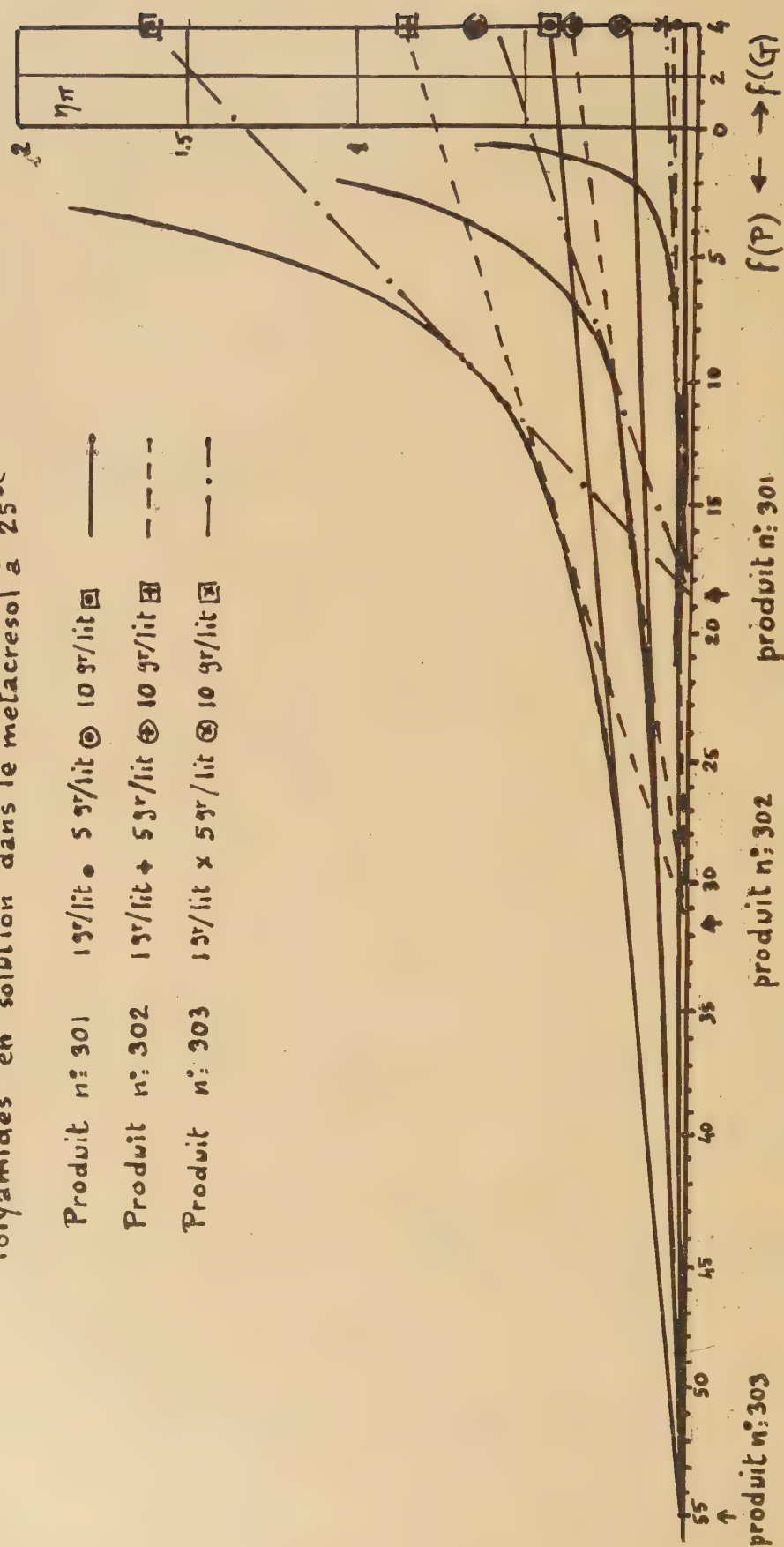


fig. 78

EXPLOITATION DES RESULTATS.

Etant donné le peu de points expérimentaux en notre possession qui ne nous permettent pas de déterminer au départ la pente des droites représentatives de η_{sp} en fonction de R/G et par extrapolation la valeur de $f(P)$, nous avons donc supposé la validité de notre relation (5) acquise aux polyamides. Ceci nous a donc permis de situer approximativement les points de convergence des droites représentatives d'un même produit à différentes concentrations à partir des degrés de polymérisation indiqués par le producteur de ces polyamides; nous avons ensuite par tâtonnement déterminé la position de ces points de manière à ce que les droites représentatives des différents produits à une même concentration soient tangentes à une même hyperbole équilatère. La figure 78 ci-contre traduit ces résultats.

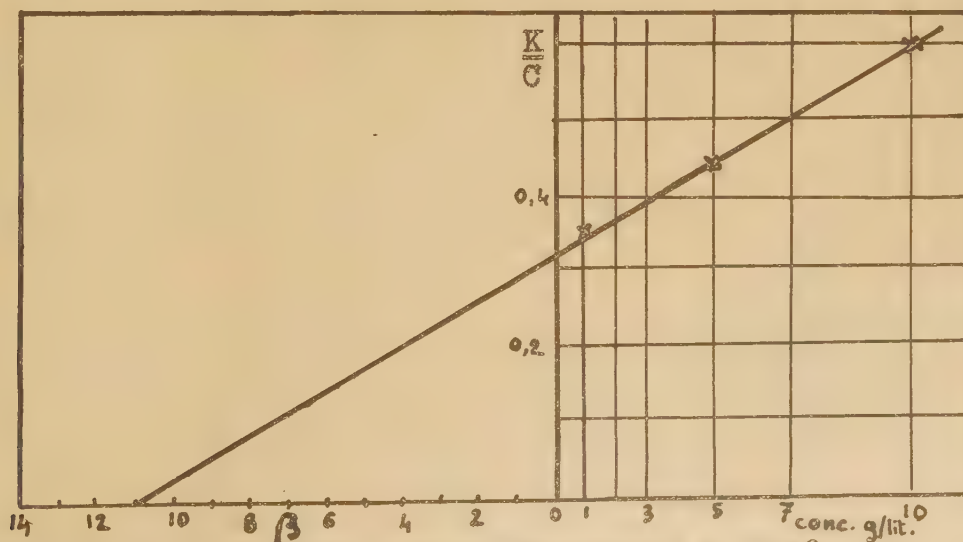
Nous obtenons pour les constantes "K" des hyperboles équilatères les valeurs suivantes à 25°C dans le métacrésol:

Concentration	1 gr / litre	K = 0,35
Concentration	5 grs/ litre	K = 2,20
Concentration	10 grs/ litre	K = 6,00

Si nous examinons les valeurs de K/C en fonction de la concentration nous obtenons là encore une équation de la forme:

$$\frac{K}{C} = \alpha [\beta + f(C)] f(T)$$

identique à l'équation (7) trouvée pour les dérivés cellulosiques et les dérivés vinyliques. En prenant pour $f(C)$ la même



Polyamides en solution dans le métacrésol à 25°C.

Fig. 79

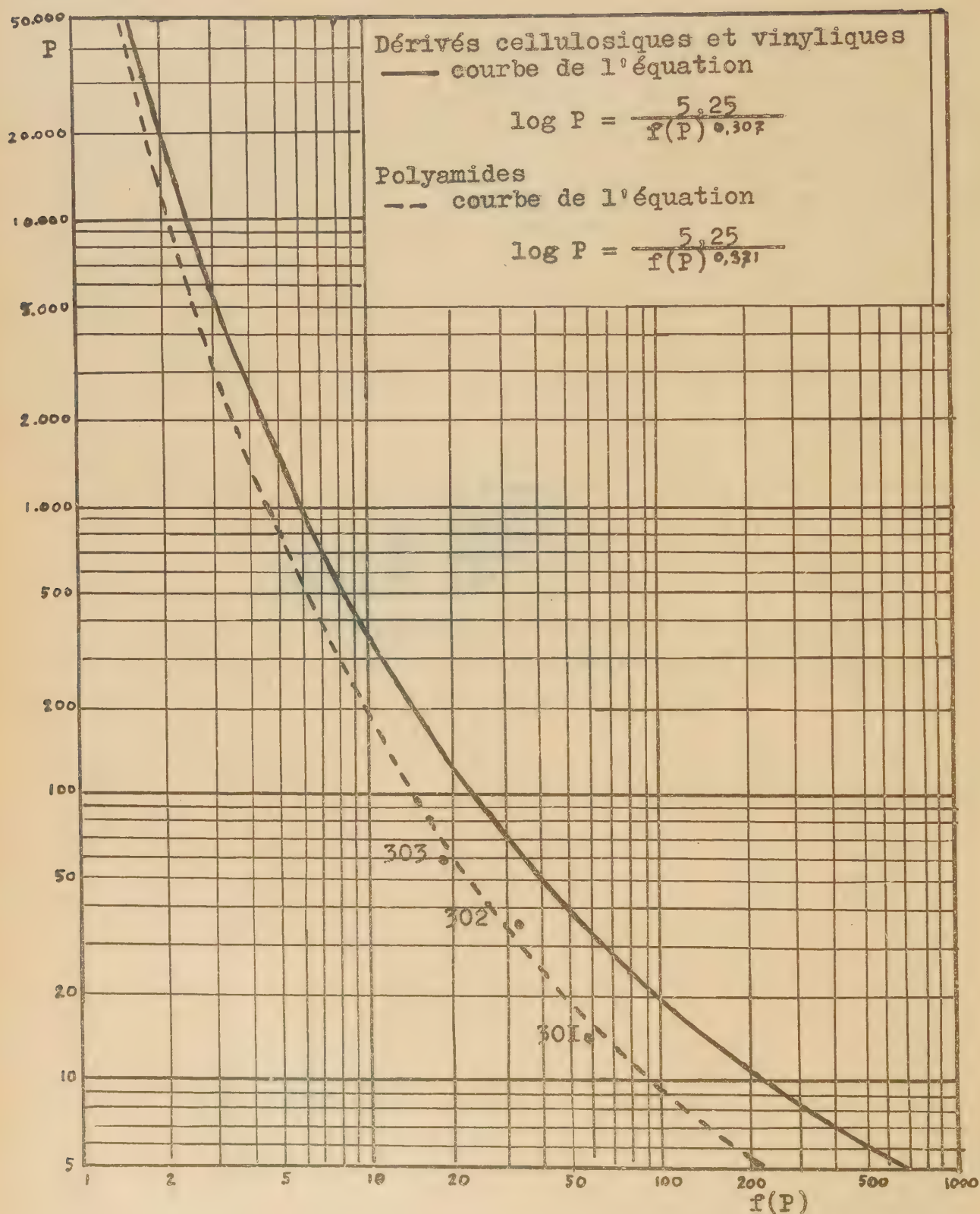


Fig. 80

équation que pour les dérivés cellulosiques et vinyliques:

$$f(C) = 4 (e^{0,1C} - \bar{e}^{0,1C})$$

nous obtenons bien une droite avec pour valeur $\beta = 11$, comme le montre la figure 79 de la page 91.

Le peu de valeurs en notre possession ne nous permet pas de déterminer la valeur de α ni celle de $f(T)$, mais néanmoins cette simple vérification nous permet d'affirmer que ce sont des lois identiques qui régissent les phénomènes observés aussi bien avec les polyamides qu'avec les dérivés cellulosiques ou vinyliques.

Nous obtenons donc graphiquement pour $f(P)$ les valeurs:

Produit n° 301	:	55
Produit n° 302	:	32
Produit n° 303	:	18,5

Si nous portons ces résultats sur un diagramme en fonction des valeurs indiquées plus haut pour le degré de polymérisation osmotique, nous obtenons une courbe analogue à celle trouvée pour les dérivés cellulosiques et vinyliques, mais décalée, de sorte que l'équation (10) précédente est encore valable, mais avec des valeurs différentes pour certaines constantes (voir les figures 80 et 81).

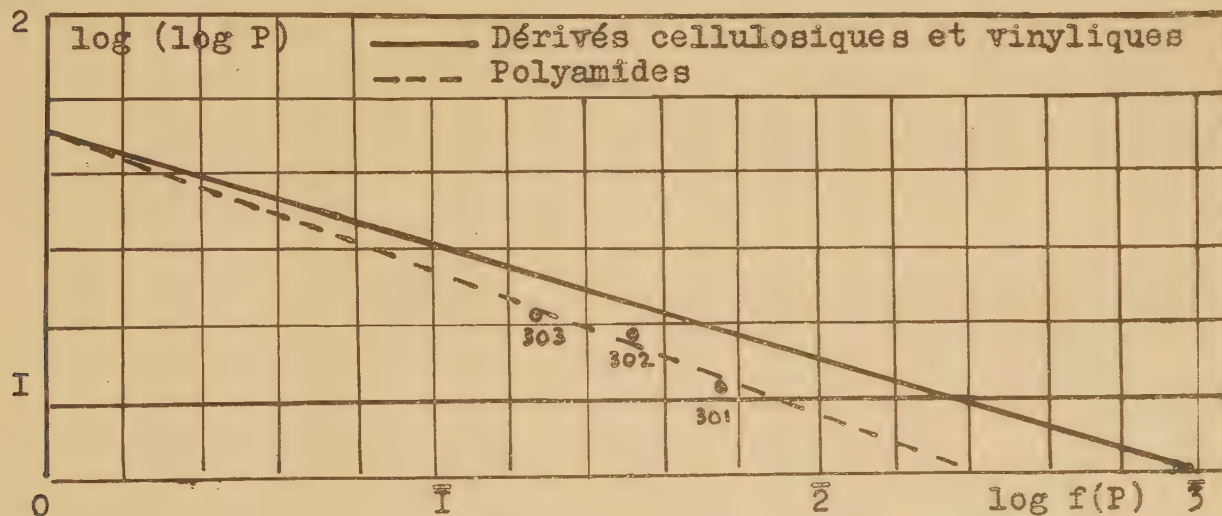


Fig. 81

Cette équation (10) devient donc ainsi:

$$\log P = b \left[\frac{\eta_{\pi}}{2 \left\{ K + \sqrt{K^2 + K \eta_{\pi} f(G)} \right\}} \right]^{\nu} \dots\dots (II)$$

avec dans le cas des polyamides:

$$b = 5,25$$

$$\nu = 0,371$$

alors que pour les dérivés cellulosiques et vinyliques nous avons:

$$b = 5,25$$

$$\nu = 0,307$$

Nous verrons dans la cinquième partie de cette étude la signification que l'on peut attacher à ces paramètres b et ν . Nous pouvons donc admettre que notre relation (II) est valable aussi bien pour les polyamides que pour les dérivés cellulosiques et vinyliques.

Cinquième partie

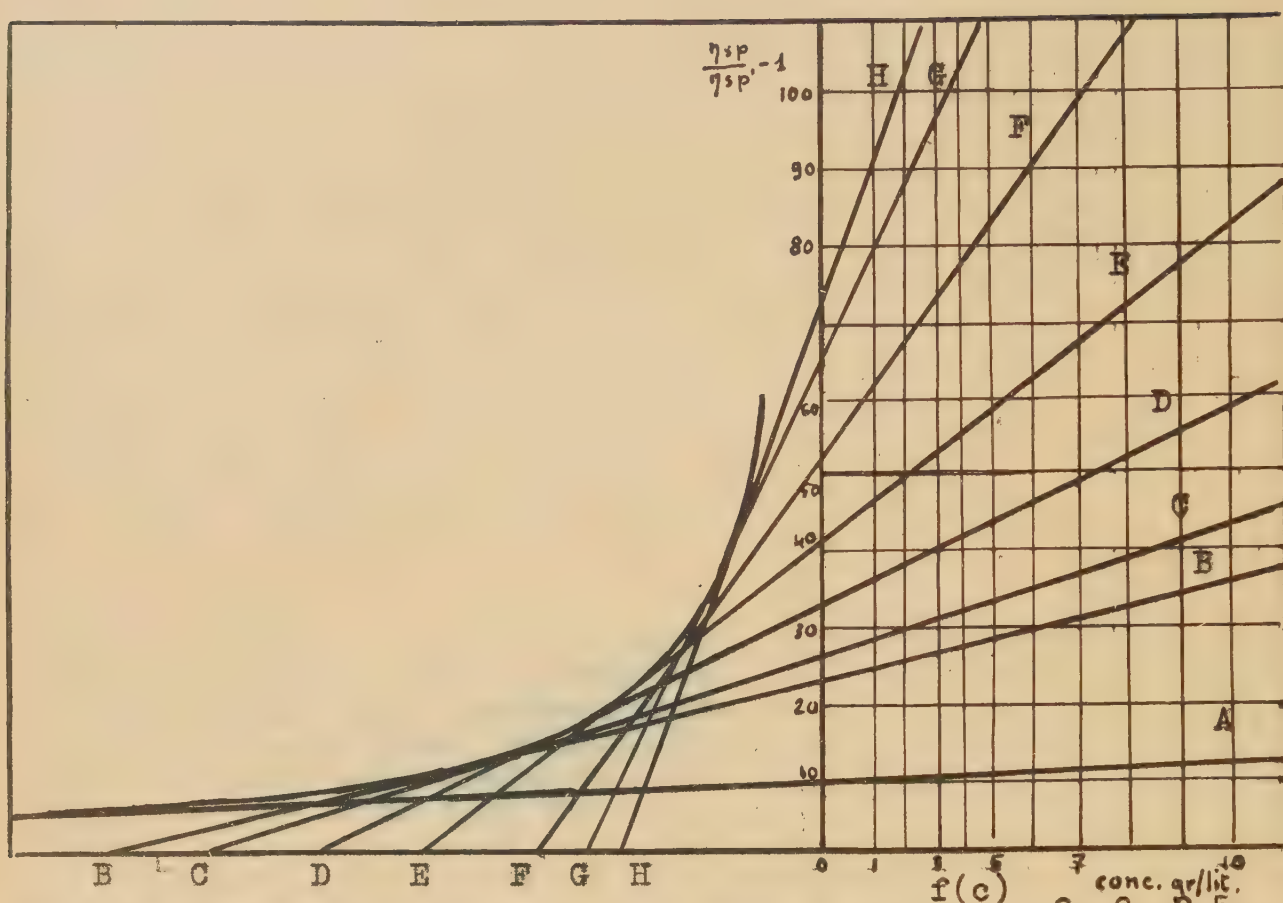
I - DISCUSSION DES RESULTATS

Nous avons examiné trois classes de polymères très différents. Des acétates de cellulose qui sont des dérivés d'un produit naturel de degré de polymérisation très élevé au départ, mais dont les chaînes moléculaires sont plus ou moins brisées au cours des transformations subies. Des dérivés polyvinyliques, acétates et chlorures, qui sont des produits de polymérisation entièrement synthétiques. Des polyamides qui sont des produits de polycondensation, synthétiques également.

Nous avons donc là les trois principaux types de polymères que l'on rencontre habituellement; ils sont très dissimilaires tant au point de vue constitution du chaînon élémentaire qu'au point de vue répartition moléculaire (cinétique de la polymérisation).

Nous avons vu que malgré ces différences tous ces produits obéissent à la même loi de viscosité et qu'il était possible de déterminer leur degré de polymérisation à partir des mêmes formules dont seulement quelques constantes diffèrent.

Nous sommes arrivé à ce résultat en étudiant les variations de la viscosité sous une forme spéciale, la viscosité propre, en fonction du gradient de vitesse; un travail analogue pourrait être fait en étudiant la viscosité par rapport à d'autres variables, telle la concentration par exemple comme le montre la figure 82 ci-après, mais dans ce cas la fonction de la concentration groupe à la fois l'influence de la concentration proprement dite et celle du gradient de vitesse, de sorte que l'on arrive toujours à un même nombre de variables. Un semblable travail, nécessairement de longue durée, ne présenterait un intérêt que s'il permettait de simplifier les relations entre la viscosité et la grandeur moléculaire, et cela n'est pas certain.



Acétates de cellulose en solution dans le mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
température 35°C

- A - fraction soluble dans le mélange acétone eau.
- B - Pro } fraction soluble dans l'acétate d'éthyle.
- C - duit } non fractionné.
- D - n°I } fraction insoluble dans l'acétate d'éthyle.
- E - Triacétate n° 2 .
- F - Triacétate fibreux n° 3.
- G - Triacétate fibreux n° 5.
- H - Triacétate fibreux n° 4.

Fig. 82

Dans le cas de l'exemple cité plus haut, on arrive en prenant pour le polymère et le monomère la viscosité spécifique dans les mêmes conditions de concentration et de température, à une relation globale de la forme:

$$f(P) = \left\{ \left[\sqrt{1 + \frac{f(C)}{k f(T)} \left(\frac{\eta_{sp.\text{polym.}}}{\eta_{sp.\text{monom.}}} \right)} \right] - 1 \right\} \frac{2 k f(T)}{f(C)}$$

avec pour $f(C)$ une fonction présentant un point d'inflexion.

Dans notre relation la valeur de $f(P)$ est d'après les propriétés de l'hyperbole équilatère inversement proportionnel-

le à la viscosité des solutions:

$$\lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}) = 4 k' \left[\frac{I}{f(P)} \right]$$

mais nous avons vu que $f(P)$ n'est pas proportionnel au degré de polymérisation, de sorte que la viscosité spécifique ne lui est pas non plus proportionnelle, mais liée par une fonction exponentielle de la forme:

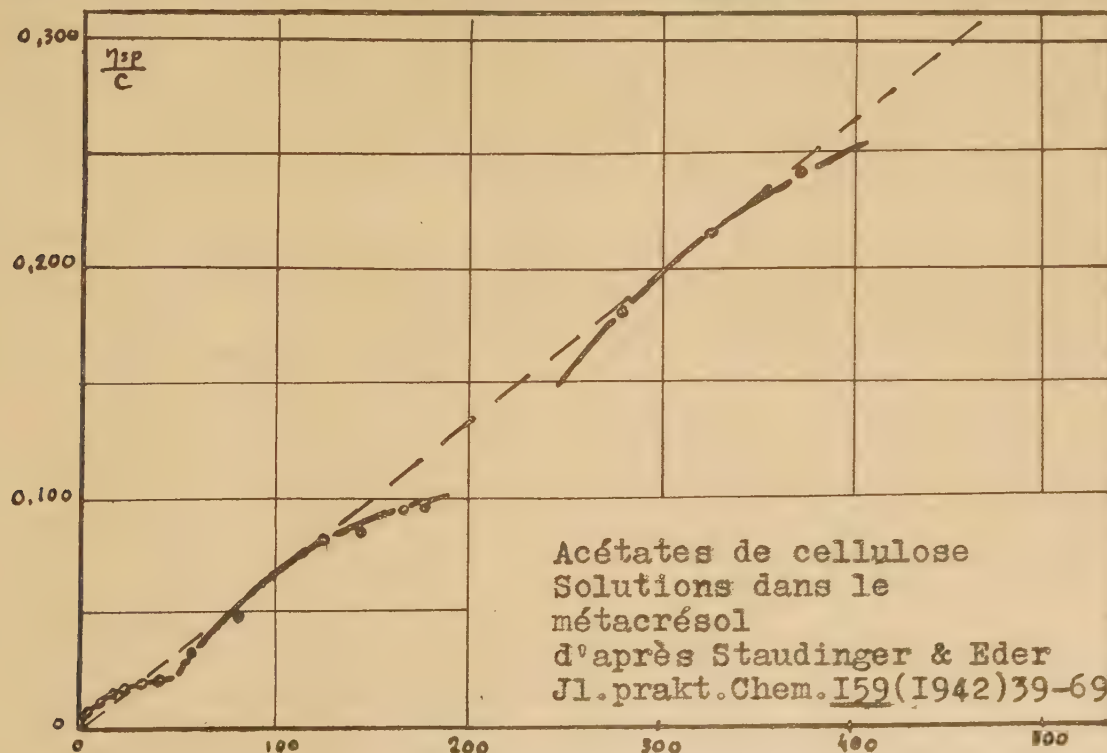
$$\lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}) = k'' (\log P)^{\frac{4}{5.51}} \dots \dots \dots (I2)$$

Cette relation est donc analogue à celle:

$$[\eta] = K P^V \dots \dots \dots; (I3)$$

proposée par de nombreux auteurs dont probablement le premier fut Mark (58), et en accord avec la théorie de Kuhn reprise par Matthes (59)(60)(61) ainsi qu'avec les résultats obtenus par ultracentrifugation par Kramer et Lansing (62).

Une étude critique de Huggins (63) des formules proposées pour l'extrapolation des mesures viscosimétriques en vue de la détermination des poids moléculaires, abouti aux mêmes résultats. La proportionnalité obtenue par Staudinger et Eder (64) pour les triacétates de cellulose n'est qu'approximative (Fig83)



degré de polymérisation osmotique.

Fig.83

car si nous examinons de près les résultats obtenus nous constatons que la pseudo droite peut se décomposer en une succession de courbes d'allure parabolique dont l'explication pourrait peut-être résider dans l'emploi possible de plusieurs viscosimètres utilisés successivement pour couvrir la grande étendue de mesures considérée (influence du gradient de vitesse)

INFLUENCE SUR LA PROPORTIONALITE

VISCOSITE GRANDEUR MOLECULAIRE

DE L'APTITUDE DES MOLECULES AU PELOTONNEMENT

Nous avons vu que pratiquement la proportionnalité entre la viscosité et la grandeur moléculaire n'était pas vérifiée, et cependant elle existe bien pour les solutions diluées comme l'avait supposé Staudinger (35), mais cette proportionnalité est liée non pas à la longueur théorique des molécules, mais à leur "longueur efficace" qui dépend du degré de pelotonnement de ces molécules en solution.(61)

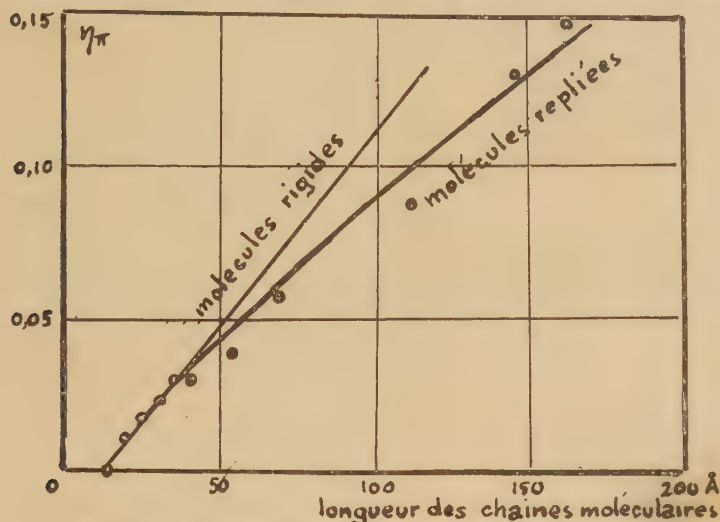
Cette proportionnalité peut être mise en évidence en comparant la viscosité sous une forme quelconque avec la longueur des molécules calculée d'après les données de la littérature (30) et vérifiée par mesure directe sur modèles construits avec les éléments atomiques à l'échelle de 1cm par Angström (modèles de la Fischer Scientific Co)(29) établis d'après les données de Brockway (31) et Bench (32). Nous avons utilisé pour cela les valeurs publiées par Staudinger et Eder (65) pour des très bas polymères d'acétates de cellulose.

Le tableau 29 ci-dessous donne en fonction de la longueur maximum des chaînes moléculaires les valeurs de η_{sp}/C et celles de la viscosité propre calculées par nous à partir des données de Staudinger et Eder(solutions dans le métacrésol).

Tableau 29.

Nombre de chaînes glucose	Longueur de la molécule	$\frac{\eta_{sp}}{C} \times 10^2$	η_{π}
1	14,4 Å	0,26	0,000
2	19,5	0,38	0,012
3	24,6	0,43	0,017
4	29,7	0,51	0,024
5	34,8	0,56	0,029
6	39,9	0,56	0,029
9	55,2	0,67	0,040
12	70,5	0,86	0,058
20	111,3	1,18	0,089
27	147	1,63	0,133
30	162,3	1,77	0,147

En portant ces valeurs de η_{sp} (ou de η_{sp}/C) sur un diagramme en fonction de la longueur maximum des molécules, nous obtenons tout d'abord une variation linéaire jusqu'à l'acétate de cellopentaose, puis la courbe s'infléchit de plus en plus lorsque le degré de polymérisation croît (voir la figure 84).



d'après Staudinger et Eder

Fig. 84

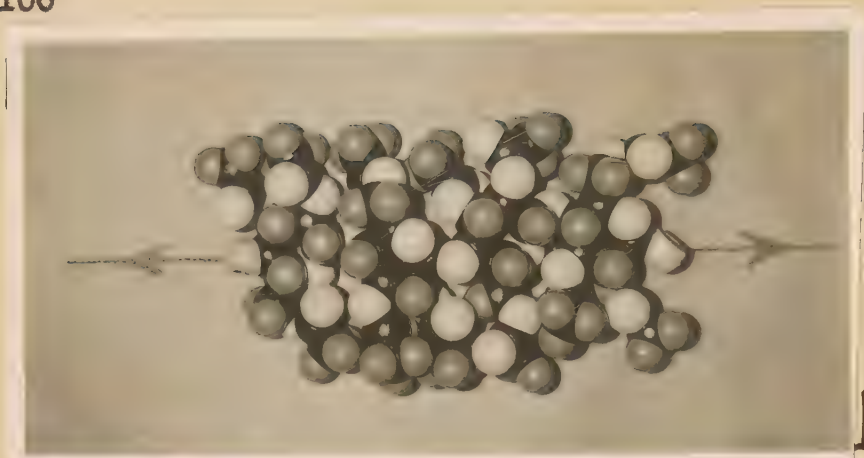
delà de cinq chaînons la longueur de la molécule devient suffisante pour lui permettre d'occuper des positions de plus en plus nombreuses et sa longueur moyenne est légèrement inférieure à la longueur théorique; la viscosité restant proportionnelle à cette longueur moyenne sera donc légèrement inférieure à la valeur théorique.

La possibilité de pelotonnement augmentant très vite avec le nombre d'articulations, donc avec le degré de polymérisation, la valeur statistique moyenne de la "longueur efficace" diminuera de plus en plus, provoquant l'incurvation de la droite théorique et cela d'autant plus que le chaînon lui-même sera moins rigide.

Nous avons vérifié cette aptitude au pelotonnement en construisant des modèles de molécules plus ou moins longues qui mettent en évidence d'une manière frappante les possibilités de rotation des molécules (voir les figures 85 à 89 page suivante).

Nous avons remarqué à ce sujet que les dérivés polyvinyliques avaient à degré de polymérisation égal une possibilité de pelotonnement peu différente de celle des acétates de cellulose, tandis que les polyamides, avec leur quatorze atomes par chaînon élémentaire avaient une possibilité de repli considérablement plus grande; l'incurvation de la courbe représentative est donc beaucoup plus rapide, ce qui modifie l'exposant v de la relation (I3)

Nous voyons que pour les très faibles degrés de polymérisation la viscosité est proportionnelle à la longueur des molécules. Ceci est dû à la rigidité des molécules, car de par sa constitution l'anneau glucosique constituant le chaînon élémentaire est indéformable, et jusqu'à quatre ou cinq chaînons la molécule n'a pas la possibilité de se pelotonner, sa longueur ne sera donc pratiquement pas diminuée par la libre rotation des chaînons élémentaires. Au



Triacétate de cellulose (4 chainons).

Fig. 85



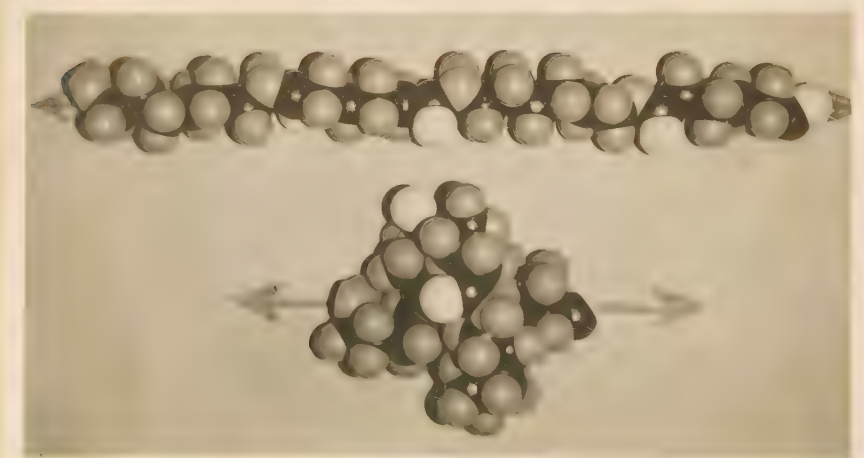
Etiré

Fig. 86

Replié

Fig. 87

Acétate de polyvinyle (6 chainons).



Etiré

Fig. 88

Replié

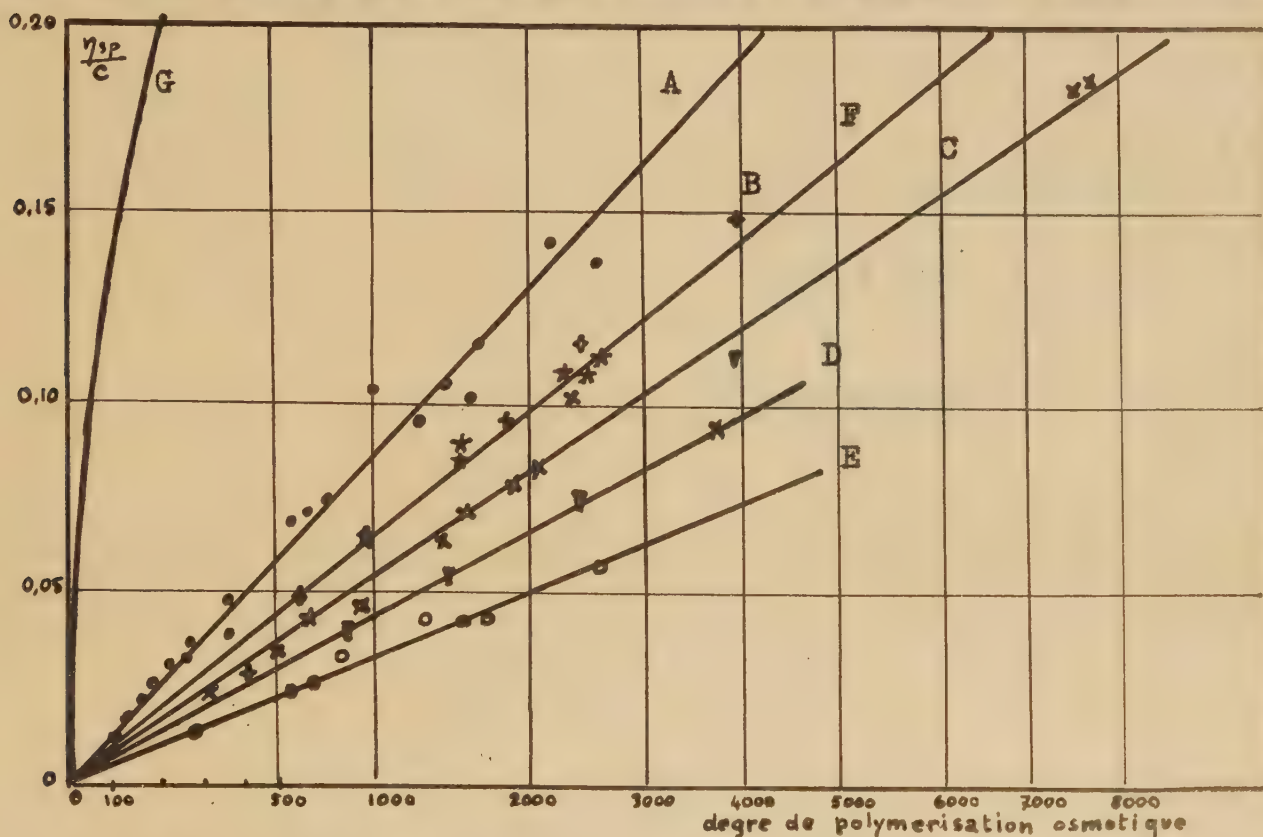
Fig. 89

Polyhexaméthylène adipamide (2 chainons).

$$[\eta] = K P^v \dots\dots\dots (13)$$

ceci est bien en accord avec l'expérience (59). C'est peut-être là que réside, au moins en partie, les différences que nous avons observées dans notre étude entre ces deux groupes de polymères.

Nous avons vérifié rapidement pour de nombreux dérivés polyvinyliques que l'exposant "v" était indépendant de la nature des substituants (même possibilité de rotation en fonction du degré de polymérisation). Pour cela nous avons porté sur un diagramme les valeurs de η_{sp}/C , que nous avons relevé dans la littérature, en fonction du degré de polymérisation osmotique; nous avons pris pour ces dernières valeurs une fonction choisie de manière à traduire linéairement la relation (13). La figure 90 ci-dessous montre que tous les dérivés vinyliques donnent des



• = A ; * = B ; x = C ; ▽ = D ; o = E ; + = F ; * = G ;

- A = Chlorures de polyvinyle en solution dans le tétrahydrofurane (66)
 B = Alcools polyvinylique en solution dans l'eau (67)
 C = Acétates de polyvinyle en solution dans l'acétone (68)
 D = Polyacrylates de méthyle en solution dans l'acétone (69)
 E = Polyméthacrylates de méthyle en solution dans l'acétone (70)
 F = Nitriles polyacrylique en solution dans l'acétone (71)
 G = Polyamides en solution dans l'acide sulfurique (59)

Fig. 90

droites avec la fonction $f(P)$ choisie, alors que les polyamides donnent une courbe dans les mêmes conditions (exposant "v" différent) ce qui vérifie notre hypothèse.

CORRESPONDANCE ENTRE LES DIFFERENTES CONSTANTES ETABLIES ET LES FACTEURS INTERVENANTS DANS LES PHENOMENES DE VISCOSITE

La viscosité d'une solution peut être considérée comme la résistance qui s'oppose au déplacement relatif des molécules les unes par rapport aux autres. Cette résistance dépend à la fois de la nature du corps dissous et de celle du solvant, ainsi que du plus ou moins grand éloignement des molécules entre elles (concentration) et de leur mobilité (agitation thermique dépendant de la température).

Nous allons essayer d'examiner pour chaque constante de notre formule (10) sa correspondance avec les différents facteurs agissant sur la viscosité. Notre relation (10) peut s'écrire sous la forme plus générale:

$$\log P = b \left[\frac{\eta_{\pi}}{2 \left\{ K + \sqrt{K^2 + K \eta_{\pi} f(G)} \right\}} \right]^{\nu} \dots\dots (14)$$

avec :

$$K = \alpha f(T) c \left[\beta + 4 (e^{0,1c} - \bar{e}^{0,1c}) \right] \dots (8)$$

1° - Constantes b et ν.

Elles doivent certainement dépendre l'une de l'autre car elles caractérisent la courbe représentative de "P" en fonction de:

$$\left[\frac{K + \sqrt{K^2 + K \eta_{\pi} f(G)}}{\eta_{\pi}} \right]$$

ν correspond d'ailleurs à l'exposant "v" de l'équation (13) tandis que "b" s'intègre dans la constante K de cette formule:

$$\lim_{G \rightarrow \infty} (\eta_{\pi}) = k'' (\log P)^{\frac{4}{\nu}} \dots\dots\dots (12 \text{ bis})$$

$$[\eta] = K P^{\nu} \dots\dots\dots (13)$$

D'après ce que nous avons vu au chapitre précédent, les constantes "b" et "ν" dépendraient surtout des possibilités de pelotonnement des molécules et peut-être également de la polymolécularité du polymère considéré conditionnée par la cinéti-

que de la polymérisation.

2°- Constante β .

Pour les quatre polymères étudiés nous avons trouvé expérimentalement quatre valeurs différentes pour " β ". Si nous portons sur un diagramme les valeurs trouvées pour " β " en fonction du logarithme du poids moléculaire du chaînon élémentaire, nous obtenons une variation presque linéaire (voir les figures 91 et 92 ci-dessous).

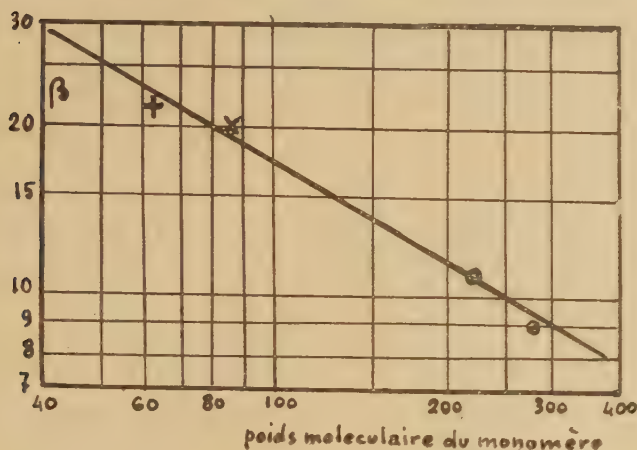


Fig. 91

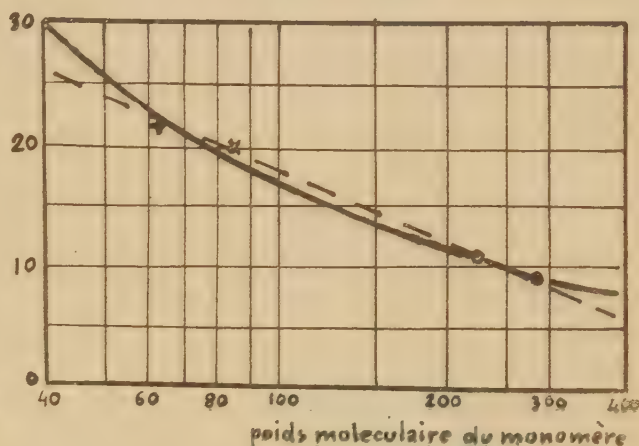


Fig. 92

• Acétates de cellulose

+ Chlorures de polyvinyle

× Acétates de polyvinyle

o Polyamides

— Courbe de l'équation : $\log \beta = K \log(\text{P.M. monomère})$

Il est probable que la courbe réelle est asymptotique à l'axe des abscisses, car il est difficile de concevoir une annulation de " β " pour une valeur finie du poids moléculaire du monomère, mais le peu de points en notre possession ne nous permet aucune extrapolation. Néanmoins il y a possibilité de déterminer approximativement par interpolation les valeurs de " β " pour des poids moléculaires du chaînon compris entre 60 et 300.

3°- Constante α .

Si nous rassemblons les valeurs expérimentales trouvées pour la constante " α " de chaque polymère étudié avec différents solvants (voir le tableau 30), nous constatons qu'il

Tableau 30.

Polymères étudiés	Glycol formal	Acétone	Mélange CH ₂ Cl ₂ C ₂ H ₅ OH	Cyclo- hexa- none	Mélange CS ₂ Acétone
Acétates de cellulose	3,915	4,045	3,100	-	-
Acétates de polyvinyle	1,724	1,400	-	1,475	-
Chlorures de polyvinyle	-	-	-	2,520	2,250

n'est pas possible de prévoir la valeur de cette constante.

Pour chaque polymère considéré le pouvoir solvant d'un liquide est d'autant plus grand que la constante " α " est plus faible. Nous remarquons accessoirement que dans l'ensemble les acétates de polyvinyle sont plus solubles que les chlorures de polyvinyle et acétates de cellulose; l'explication réside peut être dans le fait que la structure moléculaire des acétates de polyvinyle est moins compacte et permet aux molécules de solvant de s'introduire plus facilement entre les chaînes moléculaires; il est d'ailleurs connu que le pouvoir de rétention de ces polymères vis à vis des solvants est considérable. Le simple examen comparatif des modèles moléculaires met bien en évidence les différences de compacité de ces trois types de polymères (voir les figures 85 - 86 et 88 page 100).

4°- Fonction de la température.

Elle semble dépendre de l'état physique du polymère puisque pour les acétates de cellulose la température pour laquelle la viscosité deviendrait infinie paraît être précisément celle à partir de laquelle on observe un brusque changement de solubilité. En l'absence de modifications physiques il semble que ce soit uniquement la température absolue qui intervienne, mais nous manquons de données pour généraliser cette hypothèse.

CONSTANTES INTERVENANT POUR LE CALCUL DE LA VISCOSITE PROPRE

En plus des constantes principales que nous venons d'examiner, nous faisons intervenir pour le calcul de la viscosité propre certaines constantes secondaires qui permettent de calculer théoriquement la valeur de la viscosité relative du monomère dans les conditions requises. Ces constantes a et $f(T)$ ne sont pas proportionnelles aux constantes " α " et $f(\bar{T})$ des polymères par suite des phénomènes de solubilité différents; en général les monomères sont plus sensibles aux variations de température que les polymères, et cette susceptibilité peut être différente selon les solvants utilisés.

Lorsque la viscosité relative du monomère est très voisine de 1, ce qui d'ailleurs, à l'exception des monomères gazeux, peut toujours être réalisé en choisissant convenablement les solvants, la viscosité propre est pratiquement identique à la viscosité spécifique qui peut lui être substituée ce qui simplifie les calculs.

II - GENERALISATION DE LA METHODE

Après avoir examiné dans le chapitre précédent la répercussion des caractéristiques des polymères sur les constantes de notre équation (I4):

$$\log P = b \left[\frac{\eta_{\pi}}{2 \left\{ K + \sqrt{K^2 + K \eta_{\pi} f(G)} \right\}} \right]^{\nu} \dots\dots\dots; (I4)$$

avec:

$$K = \alpha f(T) C \left[\beta + 4 (e^{0,1c} - \bar{e}^{0,1c}) \right] \dots (8)$$

Nous pouvons admettre que cette formule (I4) est valable pour tous les polymères quels qu'ils soient en choisissant les constantes: b , ν , α , β et $f(T)$ appropriées. Nous avons vérifié que pour tous les dérivés polyvinyliques examinés, que les constantes b et ν étaient identiques à celles déjà déterminées pour les acétates de cellulose:

$$b = 5,25 \qquad \nu = 0,307$$

Cette vérification nous laisse supposer que ces constantes sont également applicables à tous les dérivés celluliques: cellulose native et régénérée, esters ou éthers.

Pour tous ces polymères, cellulosiques ou vinyliques, les constantes principales: α , β et $f(T)$, peuvent facilement être déterminées graphiquement uniquement à partir des mesures de viscosité de polymères non fractionnés sans faire intervenir d'autres méthodes de détermination de la grandeur moléculaire.

Pour les autres classes de polymères: polyamides, polyesters, silicones etc.. il serait nécessaire de déterminer outre les constantes α , β et $f(T)$ précitées, les valeurs de b et ν ce qui nécessite la détermination de quelques degrés de polymérisation par les méthodes osmotiques, cryométriques ou de dosage des groupes terminaux suivant le cas.

Une étude plus approfondie pourrait peut-être permettre de calculer b et ν à partir de la rigidité moléculaire du chaînon élémentaire et peut-être aussi de la répartition moléculaire du polymère (cinétique de la polymérisation ou de la dépolymérisation), mais ceci n'est encore qu'une simple hypothèse.

Notre relation déjà susceptible de rendre des services par suite de la rapidité et de la précision des mesures qui ne décroît pas lorsque la masse moléculaire augmente sera encore plus intéressante, toutes les fois que les autres méthodes sont

mises en échec, soit par suite de la valeur trop élevée de cette grandeur, soit par suite de la présence simultanée de hauts et de bas polymères.

III - COMPARAISON DES PHENOMENES VISCOSIMETRIQUES ET DES PHENOMENES OSMOTIQUES

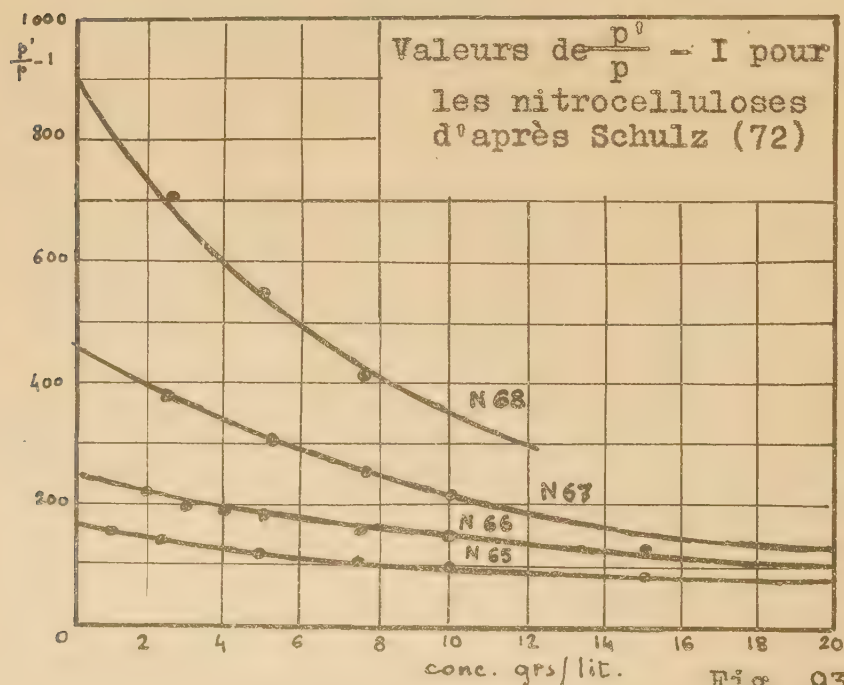
Dans le but d'établir un parallélisme entre les phénomènes de viscosité que nous avons utilisés dans cette étude avec les phénomènes osmotiques, nous avons pris les données de la littérature concernant les mesures de la pression osmotique d'une série de nitrocelluloses de différents poids moléculaires faites à différentes concentrations par Schulz (72).

Pour pousser le parallélisme aussi loin que possible, nous avons calculé le rapport:

$$\frac{p'}{p} - I$$

analogue à notre viscosité propre, et pour cela nous avons calculé les valeurs théoriques de la pression osmotique du monomère "p'" à chaque concentration par la relation de Van t'Hoff:

$$p' = \frac{R T c}{M}$$



qui est exacte pour ces valeurs du poids moléculaire.

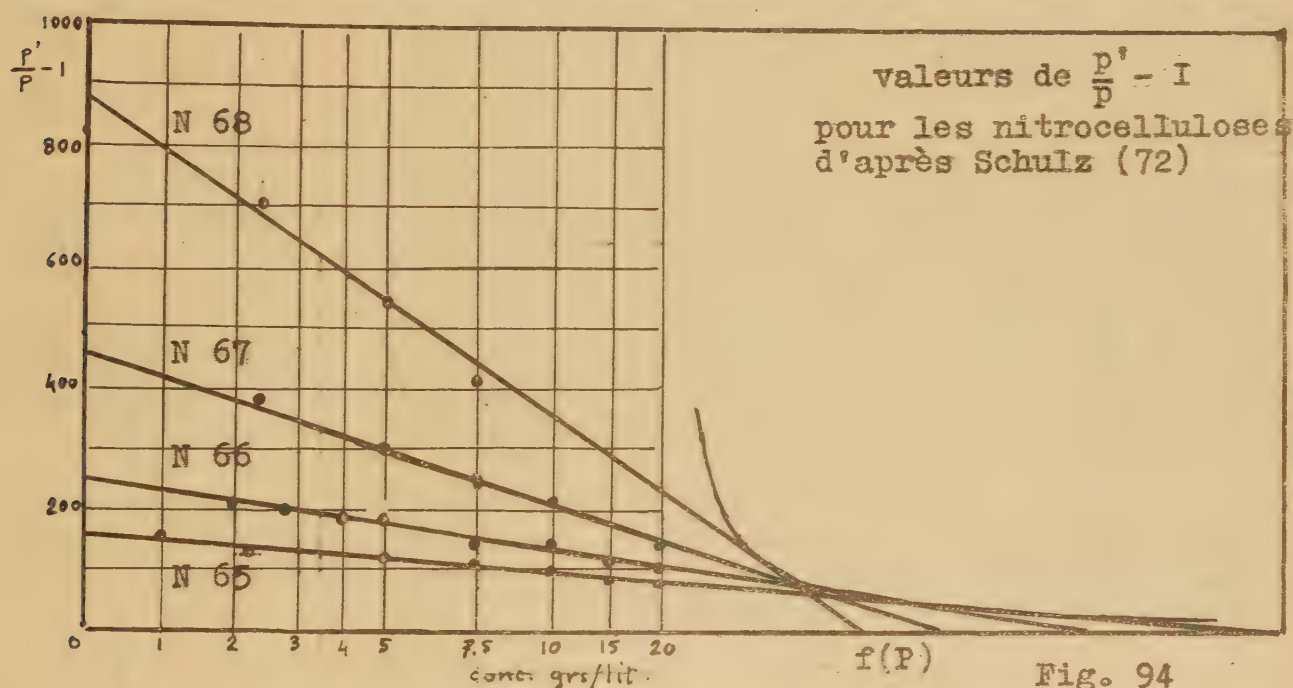
En portant sur un diagramme les valeurs ainsi calculées de $(p'/p) - I$ en fonction de la concentration nous obtenons un réseau de courbes d'inclinaison croissante avec le poids moléculaire des polymères examinés (voir la figure 93).

Fig. 93

Si nous essayons de redresser ces courbes par un procédé graphique, nous constatons qu'elles ne concourent pas au même point, ceci laisse supposer que pour une concentration infinie la valeur de $(p'/p) - I$ n'est pas nulle et qu'elle est d'autant plus élevée que la masse moléculaire ou mieux le degré de polymérisation est plus grand. Il semble donc que la valeur de $(p'/p) - I$ varie entre deux limites lorsque la concentration passe de zéro à l'infini.

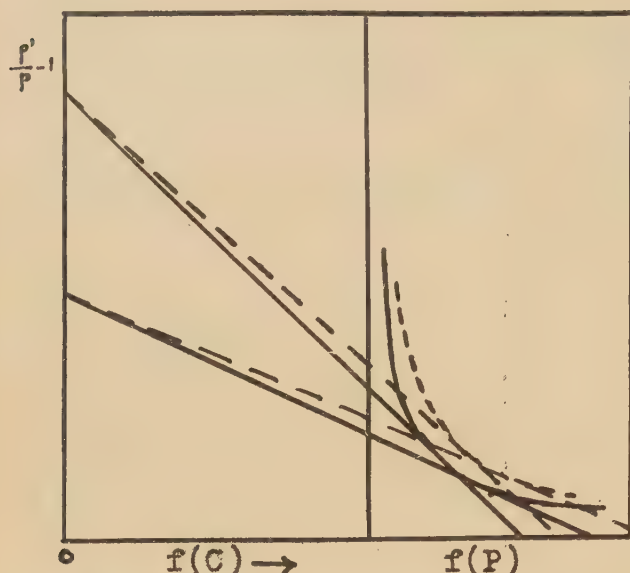
Par des procédés graphiques semblables à ceux utilisés pour l'étude des viscosités, nous avons établi une fonction $f(C)$ analogue à celle que nous avons déjà rencontré pour les viscosités lors de l'étude de l'influence du gradient de vitesse (voir la figure 54). En prolongeant ces droites représentatives au delà de l'abscisse correspondant à la concentration infinie, nous constatons qu'elles sont tangentes à une même hyperbole équilatère (voir la figure 94 ci-dessous).

Nous savons que pour une dilution infinie, les limites de la pression osmotique sont identiques quelque soit la



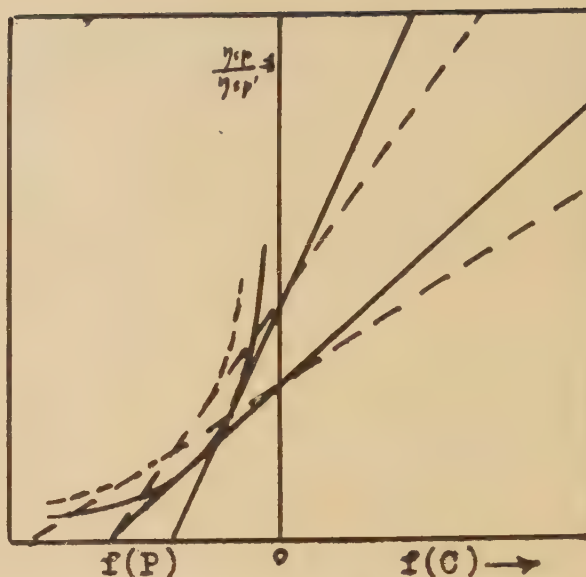
température des essais et la nature du solvant, il en est de même du rapport $(p'/p) - I$, comme de la viscosité propre. La constante "K" des hyperboles équilatères doit donc varier en fonction de la température et de la nature du solvant, d'une manière analogue à celle que nous avons observé dans le cas des viscosités.

Les deux phénomènes: viscosimétriques et osmométriques peuvent être schématisés par les figures 95 et 96 ci-après dont l'analogie est frappante et met bien en évidence le parallélisme qui existe entre les deux phénomènes.



Phénomènes osmotiques

Fig. 95



Phénomènes viscosimétriques

Fig. 96

—— température Θ_1 - - - - température Θ_2

Nous signalons en passant que l'on pourrait peut-être utiliser cette méthode d'extrapolation de $(p'/p) - 1$ vers la concentration nulle pour le calcul des poids moléculaires connaissant la constante des hyperboles et la fonction de la concentration $f(C)$ qui, d'après ce que nous avons vu pour les viscosités, doit être indépendante de la nature du polymère de celle du solvant et de la température. Il suffirait alors de deux mesures faites à deux concentrations ou deux températures différentes pour déterminer avec certitude la valeur limite de $(p'/p) - 1$ d'où l'on tirerait la grandeur moléculaire.

Une telle méthode serait peut-être plus précise que celle préconisée par Schulz (72) et qui est d'ailleurs fortement critiquée (73), ou celle proposée par l'Ecole américaine avec Flory (74) et Huggins (75)(76)(77)(78).

Sixième partie

ETABLISSEMENT D'UN PROCÉDE SIMPLE PERMETTANT LA DETERMINATION DE LA GRANDEUR MOLECULAIRE A PARTIR DES MESURES DE VISCOSITE

Nous avons vu précédemment que si nous voulons réunir dans une relation unique toutes les données en notre possession nous arrivons à une formule si complexe qu'elle est pratiquement inutilisable :

$$\log P = b \left\{ \frac{\eta_{\pi}}{2 \left\{ \frac{\alpha}{f(T)} d\beta + 4(\bar{e}^{0,1c} - \bar{e}^{0,1c}) \right\} + \sqrt{\left\{ \frac{\alpha}{f(T)} c[\beta + 4(\bar{e}^{0,1c} - \bar{e}^{0,1c})] \right\}^2 + \left\{ \frac{\alpha}{f(T)} c[\beta + 4(\bar{e}^{0,1c} - \bar{e}^{0,1c})] \right\} \eta_{\pi} 4 t h \left(\frac{t \pi R^2 \times 10^4}{4 a} \right)}}} \right\}^v$$

Même en utilisant la forme simplifiée :

$$\log P = 5,25 \left[\frac{\eta_{\pi}}{2 \left[K + \sqrt{K^2 + K \eta_{\pi} f(G)} \right]} \right]^{0,307} \dots (10)$$

avec :

$$K = \alpha f(T) c \left[\beta + 4 (e^{0,1c} - \bar{e}^{0,1c}) \right] \dots (8)$$

les calculs sont fastidieux. Pour rendre l'emploi de ces relations plus commode nous avons trois moyens :

- a) - Simplification par limitation de son étendue de validité.
- b) - Etablissement de tableaux de calculs partiels.
- c) - Etablissement de nomogrammes.

Nous allons examiner successivement ces trois procédés

A - Simplification par limitation de l'étendue de validité

Si nous nous limitons aux concentrations de solutions comprises entre 1 et 3 grammes de corps dissous par litre les relations permettant de calculer les différentes variables peuvent être considérablement simplifiées; nous obtenons ainsi:

CONSTANTES "K"

Acétates de cellulose.

$$K = \frac{\alpha}{\theta + 50} (121 C - 2,5)$$

Acétates de polyvinyle.

$$K = \frac{\alpha}{\theta + 273} (23 C - 2,2)$$

Chlorures de polyvinyle.

$$K = \frac{\alpha}{\theta + 273} (25 C - 2,2)$$

avec la concentration C exprimée en grammes par litre.

Approximation 2 %.

FONCTION DU GRADIENT DE VITESSE f(G)

Pour tous les polymères étudiés:

$$f(G) = 4 \frac{R}{G} \times 10^6 = \frac{t \pi R^4}{Q} \times 10^6$$

Mais il ne faut pas perdre de vue que ces simplifications diminuent sensiblement la précision de la méthode.

B . Emploi de tableaux de calculs partiels

Cette méthode a l'avantage de simplifier considérablement les calculs sans diminuer la précision; les chiffres indiqués dans les tableaux suivants correspondent à des intervalles suffisamment étroits pour permettre une interpolation précise; ils sont prévus pour l'utilisation de la relation (10).

DETERMINATION DE LA FONCTION $f(G)$

Cette fonction est obtenue en recherchant d'abord dans le tableau 31 la valeur de la constante du viscosimètre $\pi R^4/4 Q$ que l'on multipliera par le temps d'écoulement "t" pour obtenir la valeur de R/G , en possession de ce résultat on recherchera la grandeur de $f(G)$ correspondante dans le tableau 32, qui traduit la relation:

$$f(G) = 4 \operatorname{th} \left(\frac{R}{G} \times 10^4 \right)$$

Tableau 31.

Rayon du capillaire en cm.	Valeurs de $\frac{\pi R^4}{4 Q} 10^9$ (constante du viscosimètre) pour des capacités du bulbe supérieur en cc. de									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,018	82	41	27	21	16	14	12	10	9	8
0,020	126	63	42	31	25	21	18	16	14	13
0,022	184	92	61	46	37	31	26	23	20	18
0,024	260	130	87	65	52	43	37	32	29	26
0,026	359	180	120	90	72	60	51	45	40	36
0,028	483	242	161	121	97	81	69	60	54	48
0,030	636	318	212	159	127	106	91	80	71	64
0,032	823	412	274	206	165	137	118	103	91	82
0,034	1049	525	350	262	210	175	150	132	117	105
0,036	1319	660	440	330	264	220	188	165	147	132
0,038	1638	819	513	410	328	273	234	205	182	164
0,040	2011	1006	670	503	402	335	287	251	223	201
0,042	2444	1222	815	611	489	407	349	306	272	244
0,044	2944	1472	981	736	589	491	421	368	327	294
0,046	3516	1758	1172	879	703	586	502	440	391	352
0,048	4179	2090	1393	1045	836	697	597	522	467	418
0,050	4909	2455	1636	1227	982	818	701	614	545	491

Tableau 32.

$\frac{R}{G} 10^6$	$f(G)$	$\frac{R}{G} 10^6$	$f(G)$	$\frac{R}{G} 10^6$	$f(G)$	$\frac{R}{G} 10^6$	$f(G)$
0,1	0,0040	7,5	0,3000	110	3,2020	260	3,9561
0,5	0,0200	8	0,3200	120	3,3340	270	3,9648
1	0,0400	8,5	0,3400	130	3,4510	280	3,9704
1,5	0,0600	9	0,3600	140	3,5410	290	3,9757
2	0,0800	9,5	0,3800	150	3,6200	300	3,9801
2,5	0,1000	10	0,4000	160	3,6860	310	3,9836
3	0,1200	20	0,7890	170	3,7420	320	3,9864
3,5	0,1400	30	1,1650	180	3,7870	330	3,9892
4	0,1600	40	1,5200	190	3,8250	340	3,9904
4,5	0,1800	50	1,8480	200	3,8500	360	3,9936
5	0,2000	60	2,1450	210	3,8820	380	3,9952
5,5	0,2200	70	2,4170	220	3,9028	400	3,9973
6	0,2400	80	2,6560	230	3,9204	450	3,9990
6,5	0,2600	90	2,8650	240	3,9344	500	3,9996
7	0,2800	100	3,0460	250	3,9464	∞	4,0000

Cette fonction $f(G)$ est applicable à tous les polymères sans exception, car elle ne dépend que des conditions de mesure des viscosités.

DETERMINATION DES CONSTANTES K

Comme nous l'avons vu au cours de notre étude les valeurs de la constante "K" dépendent de la nature du corps dissous, de la nature du solvant, de la concentration des solutions et de la température des mesures.

1°- Acétates de cellulose.

Tableaux établis pour un titre en acide acétique de 54,5%.

Tableau 33

Constantes "K" pour les solutions dans le glycol formol.

Conc en grs/litre	Température de mesure des viscosités						
	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°
1	0,590	0,548	0,512	0,480	0,451	0,426	0,404
2	1,277	1,186	1,107	1,038	0,976	0,922	0,873
3	2,066	1,918	1,790	1,679	1,580	1,492	1,414
4	2,957	2,746	2,563	2,403	2,262	2,136	2,023
5	3,963	3,681	3,435	3,221	3,031	2,982	2,711
6	5,090	4,726	4,411	4,136	3,892	3,676	3,482
7	6,354	5,901	5,507	5,163	4,859	4,589	4,348
8	7,758	7,204	6,723	6,304	5,933	5,603	5,008
9	11,082	8,668	8,090	7,585	7,139	6,742	6,388
10	13,040	10,291	9,605	9,005	8,475	8,004	7,583

Tableau 34.
Constantes "K" pour les solutions dans le mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$

Conc en grs/litre	Température de mesure des viscosités				
	15°	20°	25°	30°	35°
1	0,467	0,454	0,405	0,380	0,357
2	1,009	0,940	0,877	0,822	0,774
3	1,635	1,520	1,418	1,329	1,251
4	2,344	2,177	2,031	1,905	1,793
5	3,138	2,915	2,720	2,522	2,400
6	4,030	3,743	3,492	3,264	3,082
7	5,032	4,676	4,360	4,088	3,848
8	6,143	5,705	5,323	4,991	4,697
9	7,392	6,866	6,406	6,006	5,652
10	8,777	8,151	7,605	7,130	6,710

Tableau 35.
Constantes "K" pour les solutions dans l'acétone.

Conc en grs/litre	Température de mesure des viscosités						
	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°
1	0,610	0,656	0,529	0,495	0,466	0,440	0,417
2	1,321	1,226	1,144	1,073	1,010	0,954	0,904
3	2,135	1,982	1,850	1,734	1,632	1,540	1,460
4	3,059	2,840	2,750	2,485	2,339	2,209	2,093
5	4,095	3,802	3,549	3,327	3,131	2,959	2,801
6	5,259	4,882	4,557	4,272	4,021	3,798	3,598
7	6,655	6,096	5,690	5,334	5,021	4,741	4,492
8	8,015	7,442	6,946	6,512	6,130	5,788	5,484
9	9,464	8,956	8,358	7,837	7,380	6,965	6,600
10	11,450	10,631	9,923	9,303	8,760	8,668	7,834

2°- Acétates de polyvinyle.

Tableau 36.
Constantes "K" pour les solutions dans le glycol formol.

Conc en grs/litre	Température de mesure des viscosités						
	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°
1	0,125	0,122	0,120	0,118	0,116	0,114	0,113
2	0,259	0,254	0,251	0,246	0,242	0,238	0,234
3	0,405	0,396	0,389	0,383	0,377	0,371	0,365
4	0,557	0,548	0,539	0,530	0,521	0,513	0,504
5	0,724	0,712	0,700	0,688	0,678	0,667	0,656
6	0,902	0,886	0,871	0,857	0,843	0,830	0,816
7	1,092	1,074	1,056	1,038	1,021	1,006	0,990
8	1,298	1,276	1,255	1,235	1,215	1,196	1,176
9	1,520	1,495	1,470	1,445	1,422	1,400	1,377
10	1,760	1,730	1,701	1,673	1,646	1,620	1,594

Tableau 37

Constantes "K" pour les solutions dans la cyclohexanone

Conc en grs/litre	Température de mesure des viscosités						
	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°
1	0,106	0,105	0,103	0,101	0,099	0,098	0,097
2	0,221	0,217	0,214	0,210	0,207	0,205	0,200
3	0,344	0,339	0,333	0,328	0,322	0,319	0,312
4	0,477	0,468	0,461	0,453	0,446	0,441	0,432
5	0,620	0,609	0,599	0,589	0,580	0,573	0,561
6	0,771	0,758	0,746	0,733	0,721	0,713	0,699
7	0,934	0,918	0,903	0,888	0,874	0,861	0,847
8	1,111	1,092	1,074	1,056	1,039	1,028	1,007
9	1,301	1,278	1,257	1,237	1,216	1,203	1,179
10	1,505	1,479	1,455	1,431	1,408	1,392	1,364

Tableau 38

Constantes "K" pour les solutions dans l'acétone.

Conc en grs/litre	Température de mesure des viscosités						
	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°
1	0,101	0,099	0,098	0,096	0,094	0,093	0,091
2	0,209	0,206	0,203	0,199	0,196	0,193	0,190
3	0,326	0,321	0,316	0,310	0,305	0,301	0,296
4	0,452	0,444	0,437	0,429	0,423	0,416	0,410
5	0,587	0,577	0,568	0,558	0,549	0,541	0,532
6	0,730	0,718	0,707	0,694	0,683	0,673	0,663
7	0,885	0,870	0,856	0,841	0,829	0,814	0,803
8	1,052	1,035	1,019	1,000	0,985	0,970	0,951
9	1,232	1,212	1,193	1,172	1,153	1,135	1,118
10	1,426	1,402	1,370	1,355	1,335	1,314	1,294

3°- Chlorures de polyvinyle.

Tableau 39

Constantes "K" pour les solutions dans la cyclohexanone.

Conc en grs/litre	Température de mesure des viscosités						
	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°
1	0,200	0,196	0,193	0,190	0,187	0,184	0,181
2	0,413	0,406	0,399	0,393	0,386	0,380	0,374
3	0,641	0,630	0,619	0,610	0,600	0,590	0,581
4	0,885	0,869	0,854	0,841	0,827	0,814	0,801
5	1,145	1,125	1,105	1,088	1,070	1,053	1,036
6	1,423	1,398	1,374	1,354	1,330	1,309	1,288
7	1,719	1,690	1,661	1,636	1,608	1,583	1,557
8	2,039	2,004	1,969	1,939	1,906	1,876	1,845
9	2,380	2,339	2,298	2,263	2,225	2,190	2,154
10	2,747	2,700	2,653	2,613	2,569	2,528	2,487

Tableau 40
Constantes "K" pour les solutions dans le mélange
sulfure de carbone acétone I/I

Conc. en grs / litre	Température de mesure des viscosités			
	15°	20°	25°	30°
1	0,178	0,175	0,172	0,169
2	0,369	0,363	0,356	0,350
3	0,573	0,563	0,553	0,544
4	0,790	0,776	0,763	0,750
5	1,022	1,005	0,988	0,971
6	1,270	1,249	1,228	1,207
7	1,535	1,510	1,484	1,459
8	1,820	1,790	1,759	1,729
9	2,124	2,089	2,054	2,018
10	2,453	2,412	2,371	2,330

DETERMINATION DE LA VISCOSITE PROPRE

Pour déterminer la valeur de la viscosité propre:

$$\eta_{\pi} = \frac{\eta_{\text{polymère}}}{\eta_{\text{monomère}}} - 1$$

nous avons besoin de connaître la viscosité relative réelle ou fictive du monomère à la même concentration, dans le même solvant et à la même température que celle du polymère considéré.

Nous donnons dans les tables ci-après les valeurs de la viscosité relative théorique des monomères correspondants aux polymères étudiés dans les diverses conditions examinées.

1°- Acétates de cellulose.

Dans le cas particulier des acétates de cellulose, la viscosité est une fonction de la teneur en restes cellulosiques, l'acide acétique qui joue un rôle de diluant modifie la concentration efficace qui doit être ainsi corrigée selon cette teneur.

Toutes les constantes "K" données précédemment étant calculées pour un titre en acide acétique de 54,5 % (le plus employé dans l'industrie) les concentrations "efficaces" devront être calculées par la relation :

$$\text{Conc. efficace} = \frac{\text{conc. réelle}}{k}$$

les valeurs de ce coefficient de correction "k" sont données en fonction du titre en acide acétique dans le tableau 41.

Tableau 41

Titre en CH ³ COOH %	Facteur k	Titre en CH ³ COOH %	Facteur k	Titre en CH ³ COOH %	Facteur k
50	0,95154	54,5	1,00000	58,5	1,04777
50,5	0,95667	55	1,00568	59	1,05366
51	0,96189	55,5	1,01128	59,5	1,05947
51,5	0,96716	56	1,01727	60	1,06638
52	0,97248	56,5	1,02315	60,5	1,07250
52,5	0,97786	57	1,02911	61	1,07940
53	0,98330	57,5	1,03514	61,5	1,08604
53,5	0,98881	58	1,04125	62	1,09275
54	0,99437			62,5	1,09955

Les valeurs de la viscosité relative du pentacétate de glucose que nous donnons dans les tableaux 42 - 43 et 44 ci-après sont calculées à partir de la relation:

$$\eta_r = 1 + \frac{a}{c} + \frac{C}{100}$$

Tableau 42

Viscosités relatives du pentacétate de glucose en solution dans le glycol formol.

Conc. en grs/litre	Température de mesure des viscosités						
	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°
1	1,00192	1,00183	1,00176	1,00169	1,00163	1,00157	1,00152
2	1,00383	1,00367	1,00352	1,00339	1,00326	1,00314	1,00304
3	1,00574	1,00550	1,00528	1,00508	1,00489	1,00472	1,00455
4	1,00766	1,00734	1,00704	1,00677	1,00652	1,00628	1,00608
5	1,00958	1,00918	1,00880	1,00847	1,00815	1,00786	1,00759
6	1,01149	1,01100	1,01056	1,01016	1,00978	1,00943	1,00912
7	1,01347	1,01283	1,01232	1,01185	1,01141	1,01100	1,01062
8	1,01532	1,01466	1,01408	1,01355	1,01304	1,01258	1,01214
9	1,01724	1,01650	1,01584	1,01525	1,01467	1,01415	1,01365
10	1,01915	1,01833	1,01760	1,01694	1,01630	1,01573	1,01517

Tableau 43

Viscosités relatives du pentacétate de glucose en solution dans le mélange CH_2Cl_2 $\text{C}^2\text{H}_5\text{OH}$ 90 / 10

Conc. en grs/litre	Température de mesure des viscosités				
	15°	20°	25°	30°	35°
1	1,00195	1,00187	1,00179	1,00172	1,00166
2	1,00390	1,00373	1,00359	1,00345	1,00332
3	1,00584	1,00560	1,00538	1,00517	1,00498
4	1,00780	1,00747	1,00717	1,00689	1,00664
5	1,00974	1,00935	1,00896	1,00852	1,00830
6	1,01174	1,01127	1,01075	1,01033	1,00996
7	1,01370	1,01315	1,01254	1,01205	1,01162
8	1,01566	1,01502	1,01433	1,01378	1,01328
9	1,01761	1,01690	1,01612	1,01550	1,01494
10	1,01947	1,01868	1,01791	1,01722	1,01660

Tableau 44

Viscosités relatives du pentacétate de glucose en solution dans l'acétone.

Conc. en grs/litre	Température de mesure des viscosités						
	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°
1	1,00184	1,00176	1,00170	1,00163	1,00157	1,00151	1,00145
2	1,00369	1,00353	1,00339	1,00326	1,00314	1,00303	1,00293
3	1,00553	1,00530	1,00509	1,00489	1,00472	1,00454	1,00439
4	1,00738	1,00707	1,00678	1,00653	1,00638	1,00606	1,00591
5	1,00922	1,00884	1,00848	1,00816	1,00786	1,00758	1,00731
6	1,01106	1,01060	1,01018	1,00978	1,00943	1,00908	1,00873
7	1,01291	1,01237	1,01187	1,01141	1,01100	1,01060	1,01023
8	1,01475	1,01414	1,01357	1,01304	1,01257	1,01211	1,01170
9	1,01660	1,01590	1,01526	1,01467	1,01414	1,01363	1,01316
10	1,01844	1,01767	1,01696	1,01630	1,01571	1,01514	1,01462

2°- Acétates de polyvinyle.

Tableau 45

Viscosités relatives de l'acétate de vinyle monomère en solution dans le glycol formol.

Conc. en grs/litre	Température de mesure des viscosités						
	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°
1	0,99977	0,99977	0,99978	0,99978	0,99979	0,99979	0,99979
2	0,99954	0,99954	0,99955	0,99956	0,99957	0,99957	0,99958
3	0,99930	0,99932	0,99933	0,99934	0,99935	0,99936	0,99937
4	0,99907	0,99909	0,99910	0,99912	0,99914	0,99915	0,99916
5	0,99884	0,99886	0,99888	0,99890	0,99892	0,99893	0,99895
6	0,99861	0,99863	0,99866	0,99868	0,99870	0,99872	0,99874
7	0,99838	0,99840	0,99843	0,99846	0,99848	0,99850	0,99853
8	0,99814	0,99818	0,99821	0,99824	0,99827	0,99829	0,99832
9	0,99791	0,99795	0,99798	0,99802	0,99805	0,99808	0,99811
10	0,99768	0,99772	0,99776	0,99779	0,99783	0,99787	0,99790

Tableau 46

Viscosités relatives de l'acétate de vinyle monomère en solution dans la cyclohexanone.

Conc.en grs/litre	Température de mesure des viscosités						
	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°
I	0,99674	0,99687	0,99700	0,99712	0,99722	0,99732	0,99741
2	0,99348	0,99375	0,99400	0,99423	0,99445	0,99465	0,99483
3	0,99022	0,99063	0,99100	0,99135	0,99167	0,99196	0,99224
4	0,98696	0,98750	0,98800	0,98846	0,98889	0,98928	0,98966
5	0,98369	0,98437	0,98500	0,98558	0,98611	0,98661	0,98707
6	0,98043	0,98125	0,98200	0,98270	0,98333	0,98393	0,98438
7	0,97717	0,97812	0,97900	0,97981	0,98055	0,98125	0,98190
8	0,97391	0,97500	0,97600	0,97693	0,97818	0,97857	0,97931
9	0,97065	0,97187	0,97300	0,97404	0,97500	0,97589	0,97673
10	0,96739	0,96875	0,97000	0,97116	0,97222	0,97321	0,97414

Tableau 47

Viscosités relatives de l'acétate de vinyle monomère en solution dans l'acétone.

Conc.en grs/litre	Température de mesure des viscosités						
	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°
I	I,00008	I,00007	I,00007	I,00006	I,00006	I,00005	I,00005
2	I,00017	I,00015	I,00013	I,00012	I,00011	I,00010	I,00010
3	I,00025	I,00022	I,00020	I,00018	I,00017	I,00015	I,00014
4	I,00034	I,00030	I,00027	I,00024	I,00022	I,00021	I,00019
5	I,00042	I,00037	I,00035	I,00030	I,00028	I,00026	I,00024
6	I,00050	I,00045	I,00040	I,00037	I,00034	I,00031	I,00029
7	I,00059	I,00052	I,00047	I,00043	I,00039	I,00036	I,00034
8	I,00067	I,00060	I,00054	I,00049	I,00045	I,00041	I,00038
9	I,00076	I,00067	I,00060	I,00055	I,00050	I,00046	I,00043
10	I,00084	I,00075	I,00067	I,00061	I,00056	I,00052	I,00048

3°- Chlorures de polyvinyle.

Tableau 48

Viscosités relatives du chlorure de vinyle monomère en solution dans la cyclohexanone.

Conc. en grs/litre	Température de mesure des viscosités						
	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°
I	0,99556	0,99569	0,99582	0,99593	0,99604	0,99615	0,99625
2	0,99113	0,99139	0,99163	0,99187	0,99209	0,99230	0,99249
3	0,98669	0,98708	0,98745	0,98780	0,98813	0,98844	0,98874
4	0,98226	0,98278	0,98327	0,98373	0,98412	0,98459	0,98498
5	0,97782	0,97847	0,97908	0,97966	0,98022	0,98074	0,98123
6	0,97334	0,97416	0,97490	0,97560	0,97626	0,97689	0,97748
7	0,96895	0,96986	0,97072	0,97153	0,97231	0,97304	0,97372
8	0,96431	0,96555	0,96654	0,96746	0,96835	0,96918	0,96997
9	0,96008	0,96125	0,96235	0,96340	0,96440	0,96533	0,96621
10	0,95564	0,95694	0,95817	0,95933	0,96044	0,96148	0,96246

Tableau 49

Viscosités relatives du chlorure de vinyle monomère en solution dans le mélange sulfure de carbone acétone I/I en volumes.

Conc. en grs/litre	Température de mesure des viscosités			
	15°	20°	25°	30°
I	0,99945	0,99947	0,99950	0,99952
2	0,99890	0,99895	0,99900	0,99905
3	0,99834	0,99843	0,99850	0,99857
4	0,99779	0,99790	0,99800	0,99809
5	0,99723	0,99738	0,99750	0,99761
6	0,99668	0,99685	0,99700	0,99713
7	0,99613	0,99633	0,99650	0,99666
8	0,99557	0,99580	0,99600	0,99618
9	0,99502	0,99528	0,99550	0,99570
10	0,99447	0,99475	0,99500	0,99523

Remarque.

Lorsque la viscosité relative du monomère est très voisine de I, la viscosité propre peut être remplacée par la viscosité spécifique du polymère.

DETERMINATION DU DEGRE DE POLYMERISATION

Les correspondances entre le degré de polymérisation et l'expression:

$$\frac{K + \sqrt{K^2 + K\eta_{\pi}f(G)}}{\eta_{\pi}}$$

sont données dans le tableau 50 ci-après, de sorte que le seul calcul à faire manuellement consistera à déterminer la valeur de l'expression ci dessus.

Tableau 50.

$\frac{K + \sqrt{K^2 + K\eta_{\pi}f(G)}}{\eta_{\pi}}$	P	$\frac{K + \sqrt{K^2 + K\eta_{\pi}f(G)}}{\eta_{\pi}}$	P	$\frac{K + \sqrt{K^2 + K\eta_{\pi}f(G)}}{\eta_{\pi}}$	P	$\frac{K + \sqrt{K^2 + K\eta_{\pi}f(G)}}{\eta_{\pi}}$	P
0,5	178.000	2,1	2.510	4,4	480	16	68
0,55	120.000	2,15	2.365	4,5	467	17	63
0,6	87.000	2,2	2.240	4,6	452	18	58
0,65	69.000	2,25	2.125	4,7	437	19	54
0,7	53.500	2,3	2.025	4,8	412	20	51
0,75	42.600	2,35	1.940	4,9	400	21	48
0,8	33.900	2,4	1.840	5	385	22	46
0,85	28.800	2,45	1.757	5,25	355	23	44
0,9	24.000	2,5	1.680	5,5	320	24	42
0,95	20.000	2,55	1.610	5,75	294	25	40
1	17.800	2,6	1.540	6	272	26	38
1,05	15.850	2,65	1.478	6,25	250	27	36
1,1	13.500	2,7	1.410	6,5	237	28	34
1,15	12.000	2,75	1.350	6,75	224	29	33
1,2	10.950	2,8	1.297	7	211	30	32
1,25	10.000	2,85	1.250	7,25	200	32,5	30
1,3	9.120	2,9	1.210	7,5	191	35	28
1,35	8.320	2,95	1.170	8	170	37,5	26
1,4	7.420	3	1.123	8,5	158	40	24
1,45	6.840	3,1	1.035	9	145	45	22
1,5	6.310	3,2	978	9,5	136	50	19
1,55	5.800	3,3	912	10	126	60	16
1,6	5.240	3,4	842	10,5	120	70	14
1,65	4.850	3,5	776	11	113	80	13
1,7	4.470	3,6	721	11,5	106	100	11
1,75	4.040	3,7	683	12	99	112,5	10
1,8	3.800	3,8	645	12,5	93	137,5	9
1,85	3.470	3,9	601	13	89	157,5	8
1,9	3.240	4	589	13,5	85	183	7
1,95	3.020	4,1	550	14	81	250	6
2	2.850	4,2	525	14,5	78	465	5
2,05	2.690	4,3	500	15	74	800	4

C · Emploi de nomogrammes

Toutes les fois qu'une très grande précision n'est pas demandée, on peut simplifier considérablement le travail en utilisant des abaques. Nous avons choisi pour notre étude, dans la limite des possibilités les nomogrammes du type à échelles logarithmiques alignées pour les raisons suivantes:

- a)- Précision constante sur toute l'étendue de leurs échelles.
- b)- Possibilité de faire intervenir un grand nombre de variables.
- c)- Facilité d'établissement et d'extrapolation.

Malheureusement l'utilisation de ces nomogrammes qui sont en quelque sorte des "règles à calcul" sous une forme graphique, ne permettent pas d'effectuer des calculs dans lesquels des variables interviennent sous forme de sommes ou de différences, ce qui nécessite l'utilisation d'abaques plus complexes.

La détermination des degrés de polymérisation est obtenue à partir du nomogramme I valable pour les trois classes de produits étudiés; ce nomogramme comporte une courbe "C" et 4 échelles correspondant respectivement:

- L'échelle du haut à la viscosité propre.
- L'échelle de gauche à la fonction du gradient de vitesse.
- L'échelle de droite à la constante K de notre équation (IO)
- L'échelle du bas correspondant au degré de polymérisation cherché.

Les trois variables : constante K - fonction $f(G)$ - et viscosité propre, sont déterminées respectivement au moyen des divers abaques ci-après.

La fonction du gradient de vitesse $f(G)$ ne dépend que des caractéristiques des viscosimètres utilisés, elle est donnée par le nomogramme II valable pour toutes les séries de polymères.

La constante "K" est déterminée respectivement par:

- Le nomogramme III pour les acétates de cellulose.
- Le nomogramme IV pour les acétates de polyvinyle.
- Le nomogramme V pour les chlorures de polyvinyle.

La viscosité propre doit être calculée à partir de la viscosité relative du polymère et celle du monomère par la relation:

$$\eta_{\pi} = \frac{\eta_r \text{ polymère}}{\eta_r \text{ monomère}} - 1$$

lorsque la viscosité relative du monomère est très voisine de 1 la viscosité propre est très peu différente de la viscosité spécifique qui peut lui être alors substituée.

Les valeurs de la viscosité relative des monomères sont déterminées dans les diverses conditions à partir des nomogrammes suivants:

- Nomogramme VI pour le pentacétate de glucose.
- Nomogramme VII pour l'acétate de vinyle.
- Nomogramme VIII pour le chlorure de vinyle.

Ces variables principales ainsi déterminées, pour utiliser le nomogramme I, joindre d'une droite les points représentatifs de la constante "K" et de la fonction "f(G)", marquer l'intersection de cette droite avec la courbe C (point c_I), joindre ensuite le point représentatif de la "viscosité propre" au point d'intersection c_I et prolonger la droite jusqu'à l'échelle des degrés de polymérisation, ce qui donne le résultat cherché.

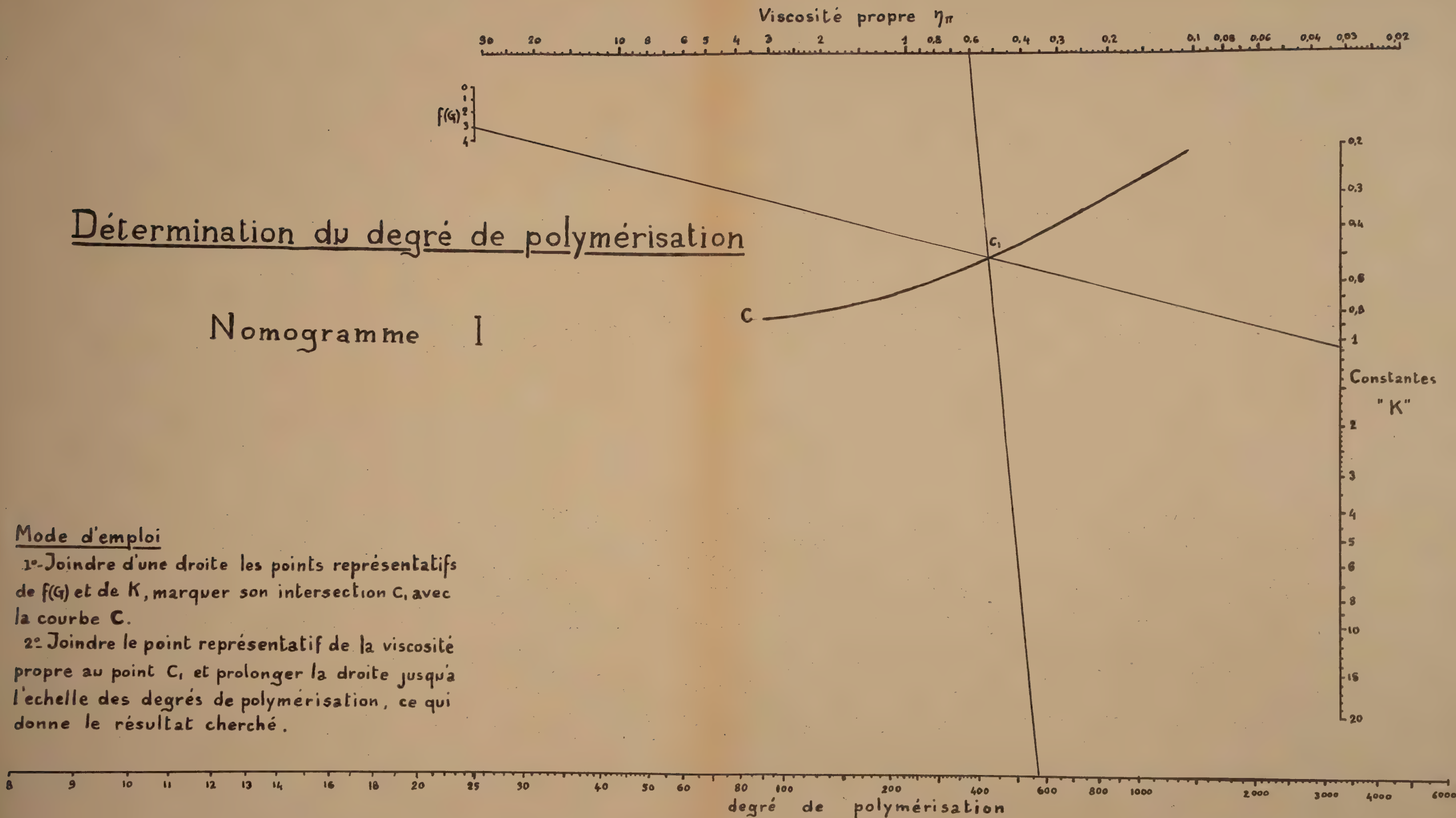
Détermination du degré de polymérisation

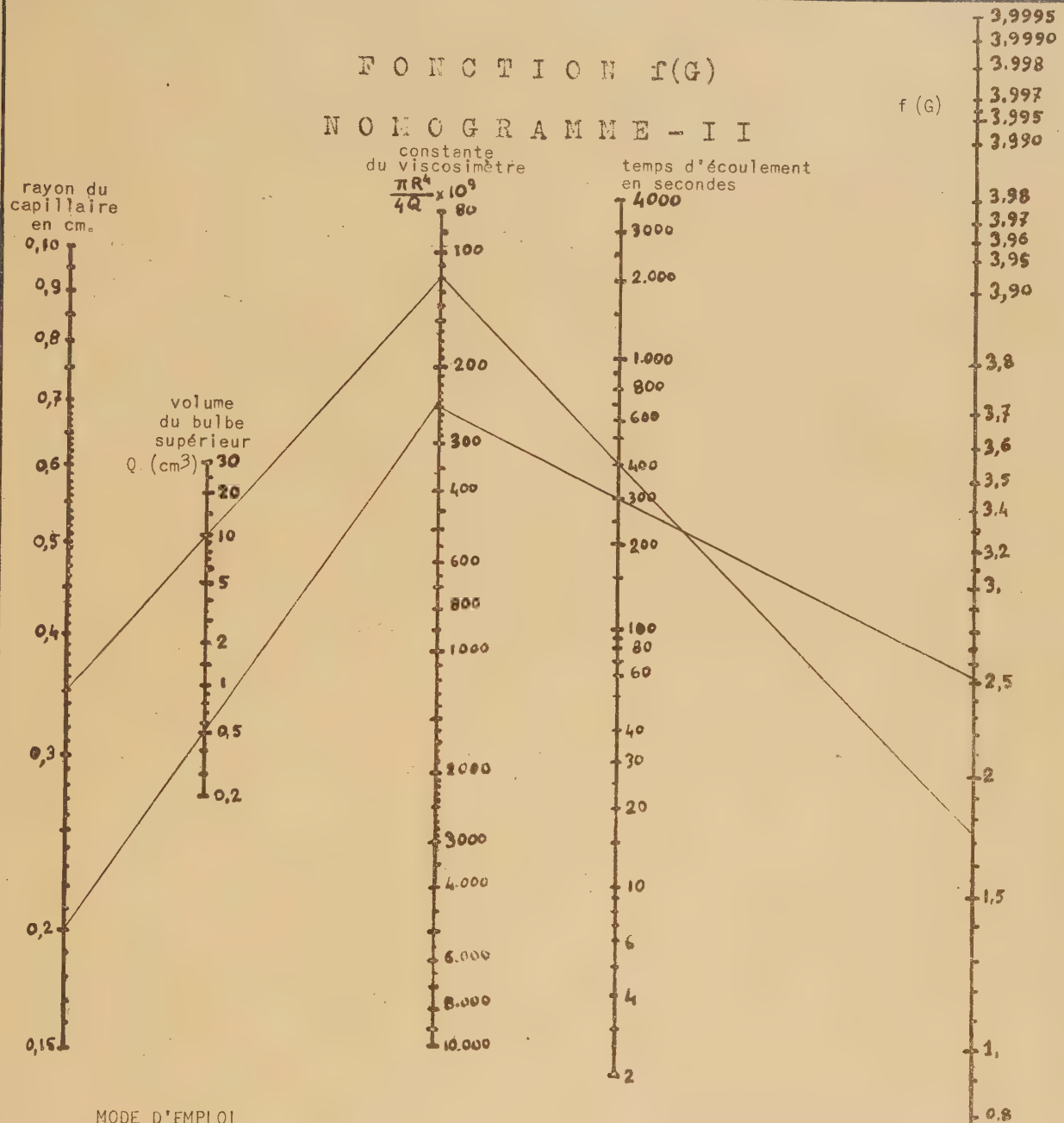
Nomogramme I

Mode d'emploi

1^o Joindre d'une droite les points représentatifs de $f(G)$ et de K , marquer son intersection C_1 avec la courbe C .

2^o Joindre le point représentatif de la viscosité propre au point C_1 et prolonger la droite jusqu'à l'échelle des degrés de polymérisation, ce qui donne le résultat cherché.





MODE D'EMPLOI

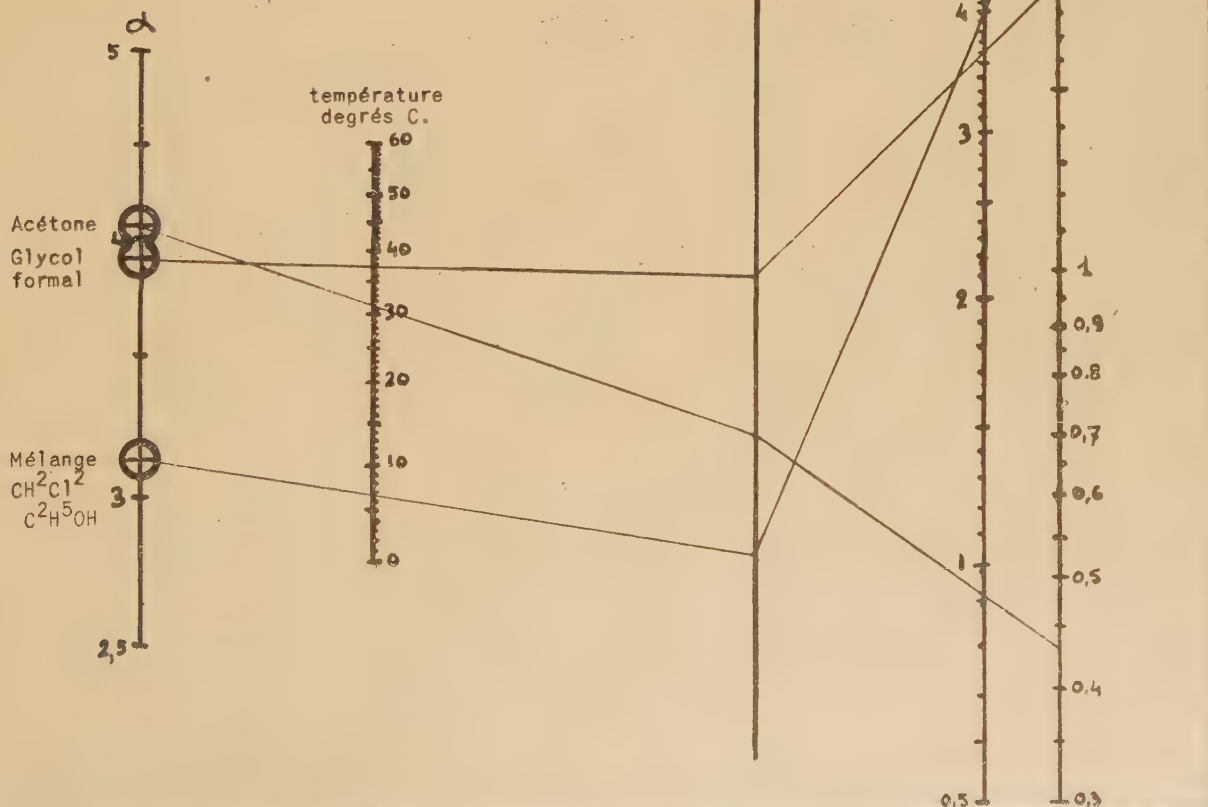
1° - Joindre d'un trait le point représentatif du rayon du capillaire du viscosimètre au point représentatif du volume du bulbe supérieur, prolonger cette droite jusqu'à l'échelle des constantes.

2° - Joindre le point obtenu sur l'échelle des constantes au point représentatif du temps d'écoulement de la solution et prolonger cette droite jusqu'à l'échelle de $f(G)$ ce qui donne le résultat cherché.

CONSTANTE "K" ACETATES DE CELLULOSE NOMOGRAMME-III

MODE D'EMPLOI

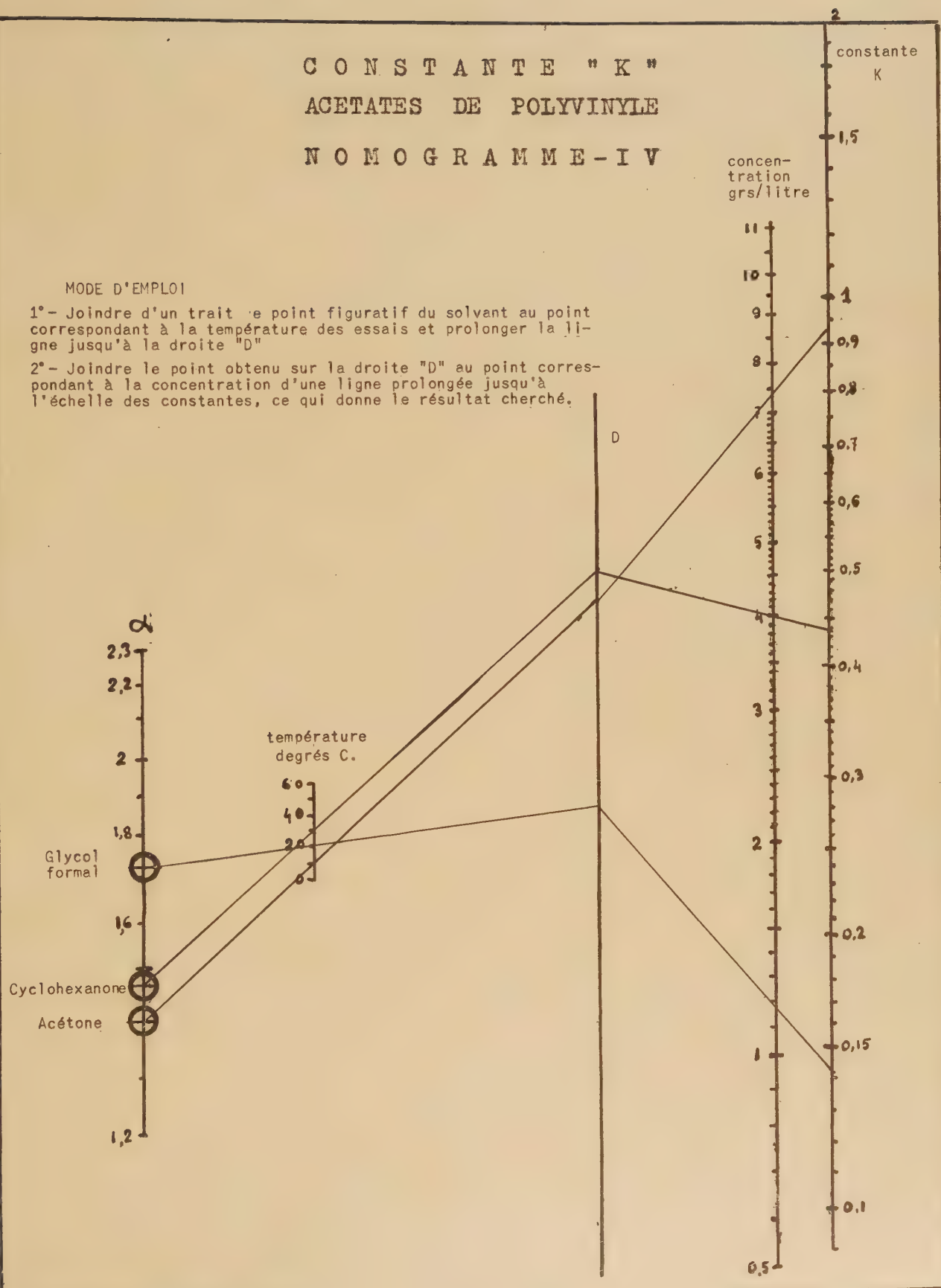
- 1°- Joindre d'un trait le point représentatif du solvant au point correspondant à la température et prolonger cette ligne jusqu'à la droite "D".
- 2°- Joindre le point obtenu sur la droite "D" au point figuratif de la concentration et prolonger la ligne ainsi définie jusqu'à l'échelle des constantes "K", ce qui donne le résultat cherché.



CONSTANTE "K" ACETATES DE POLYVINYLE NOMOGRAMME - I V

MODE D'EMPLOI

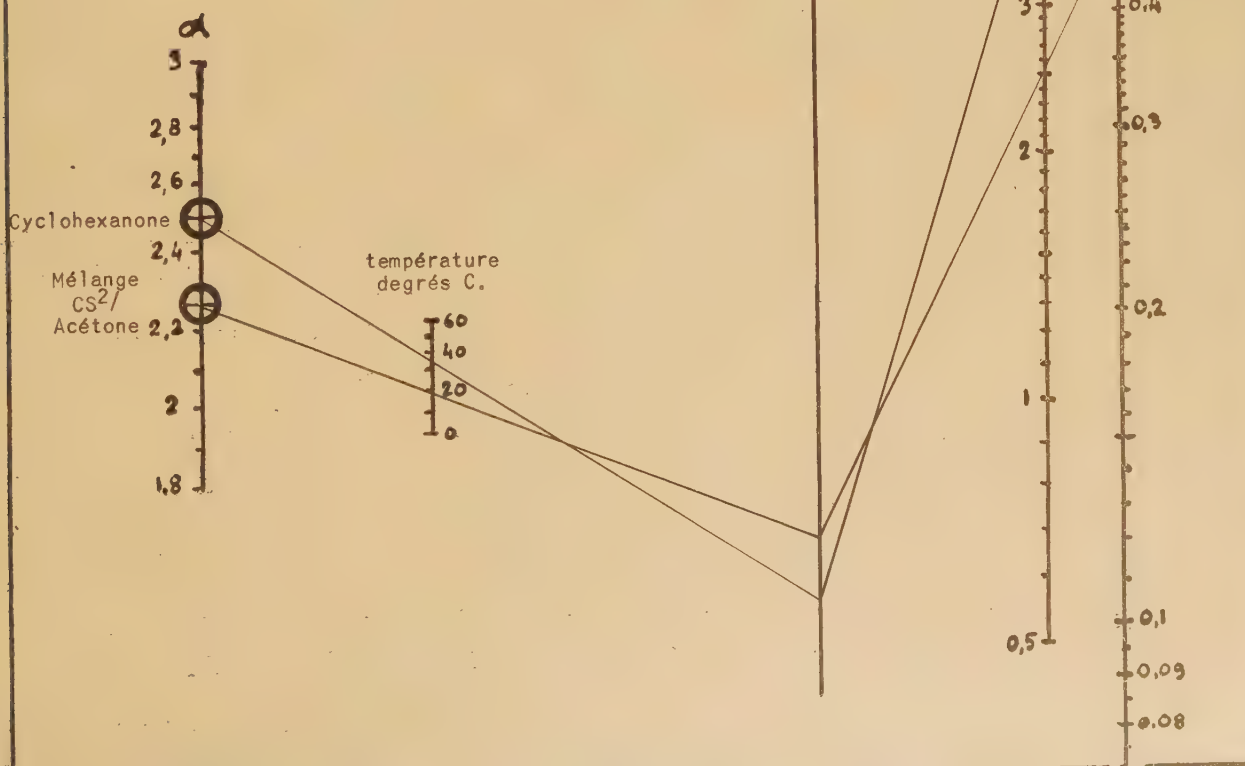
- 1° - Joindre d'un trait le point figuratif du solvant au point correspondant à la température des essais et prolonger la ligne jusqu'à la droite "D"
- 2° - Joindre le point obtenu sur la droite "D" au point correspondant à la concentration d'une ligne prolongée jusqu'à l'échelle des constantes, ce qui donne le résultat cherché.



CONSTANTE "K" CHLORURES DE POLYVINYLE NOMOGRAMME - V

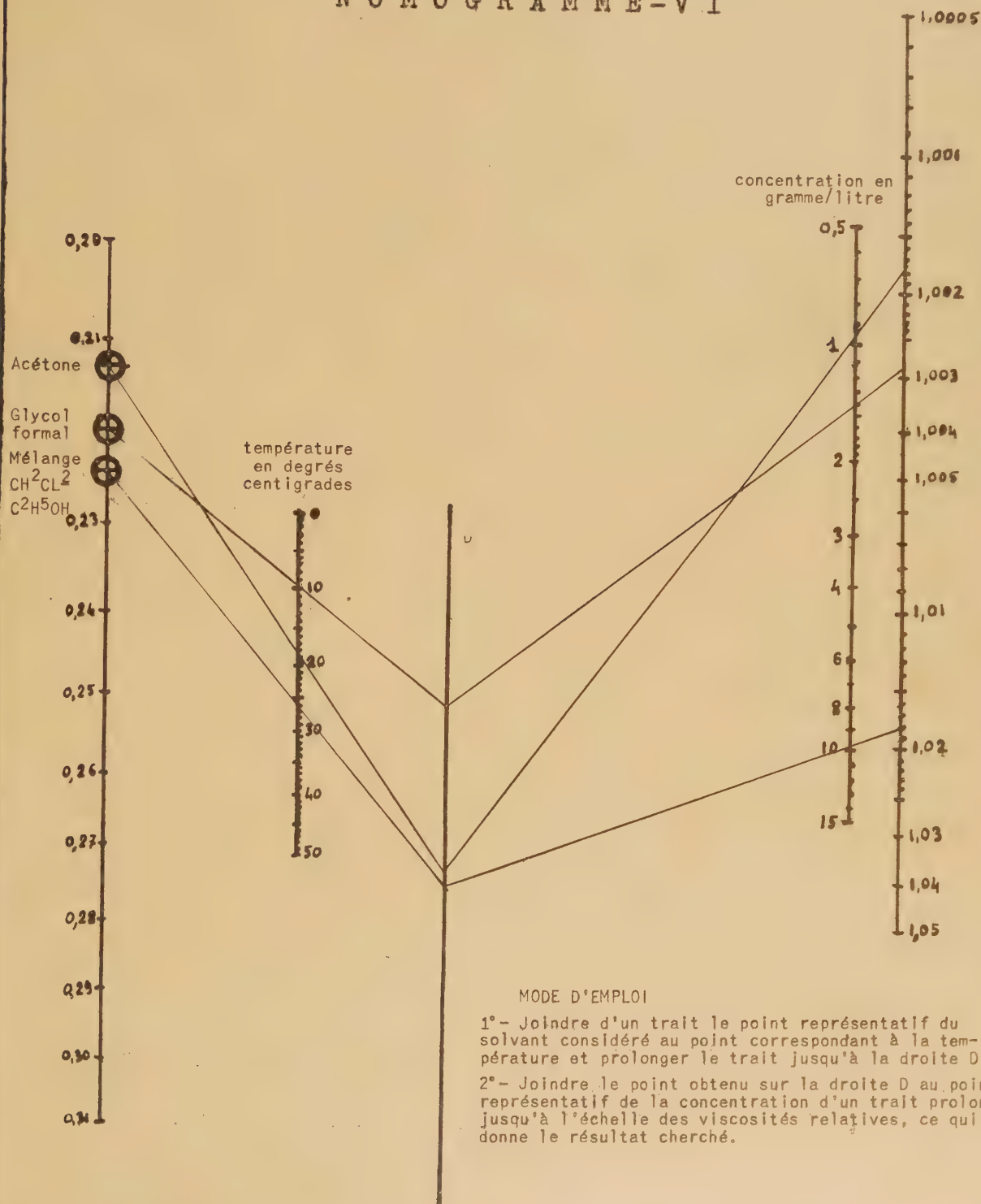
MODE D'EMPLOI

- 1°- Joindre d'un trait le point figuratif du solvant au point correspondant à la température des essais et le prolonger jusqu'à la droite "D".
- 2°- Joindre le point obtenu sur la droite "D" au point correspondant à la concentration d'un trait prolongé jusqu'à l'échelle des constantes, ce qui donne le résultat cherché.

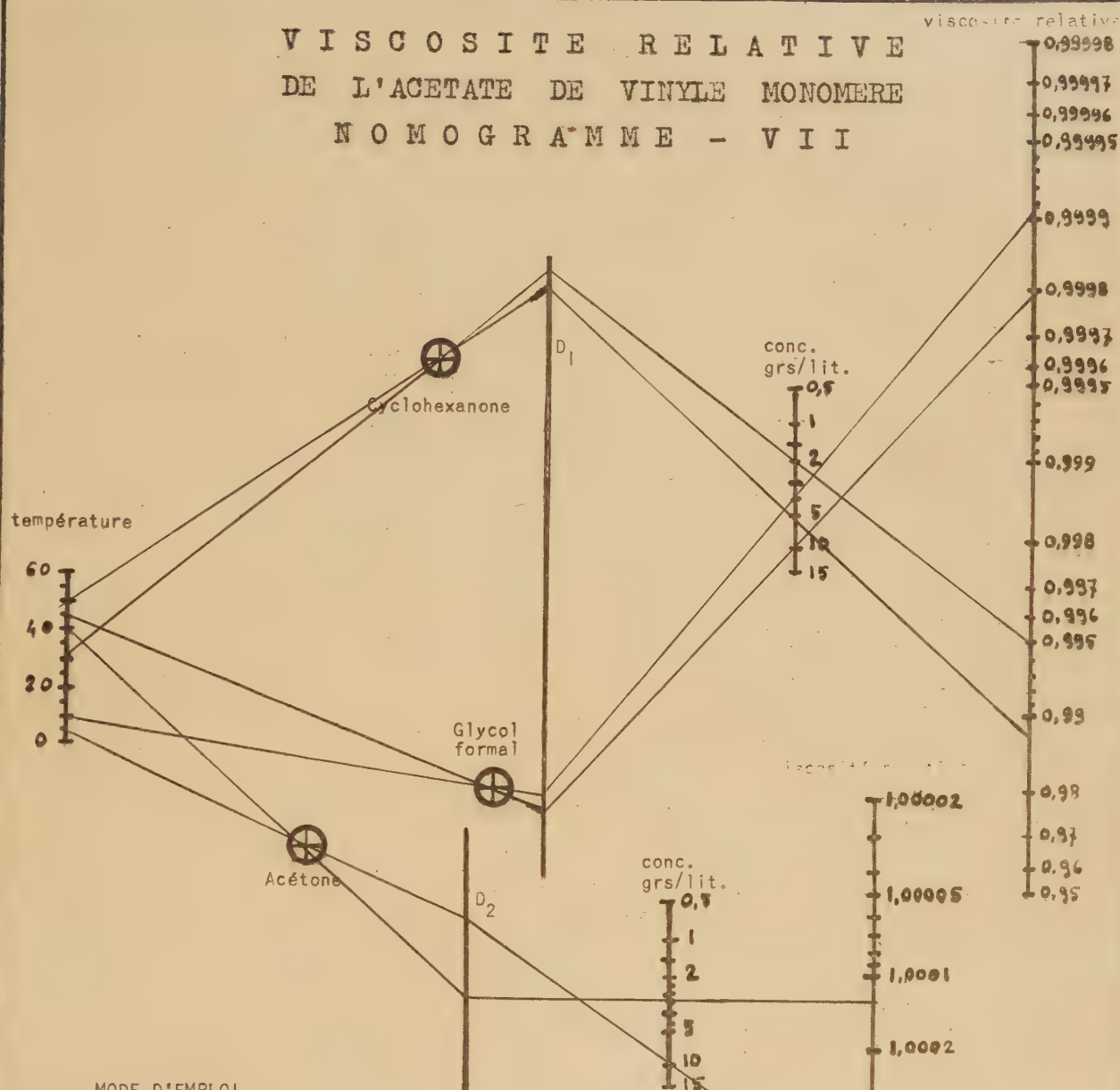


VISCOSITE RELATIVE DU PENTACETATE DE GLUCOSE NOMOGRAMME-VI

Viscosite
relative du
penta-aceta-
te de glu-
cose



VISCOSITE RELATIVE DE L'ACETATE DE VINYLE MONOMERE NOMOGRAMME - VII



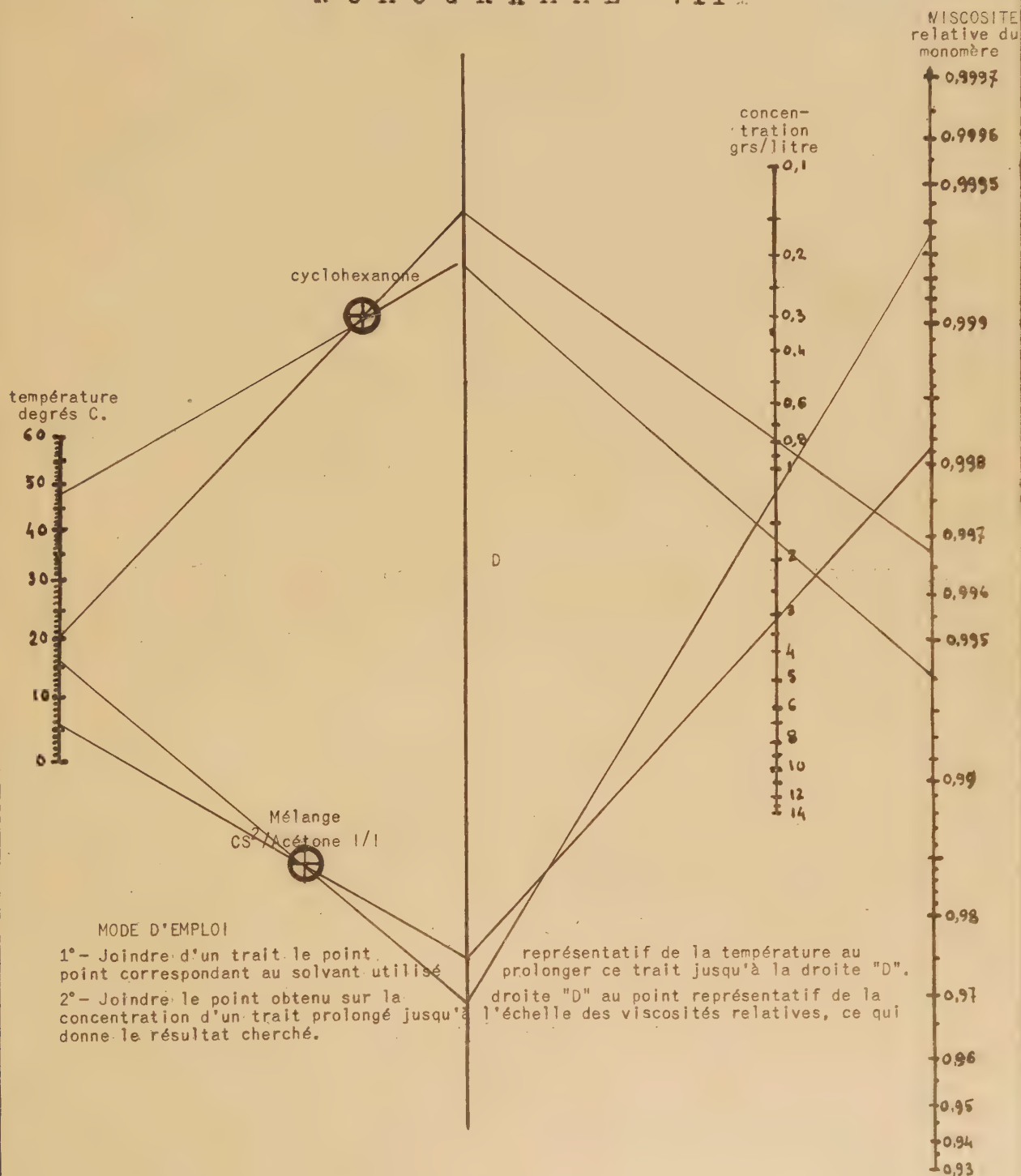
MODE D'EMPLOI

1° - Joindre d'un trait le point représentatif de la température au point correspondant au solvant utilisé, prolonger ce trait jusqu'à la droite D_1 ou D_2 suivant le cas.

2° - Joindre le point ainsi obtenu au point représentatif de la concentration sur l'échelle appropriée et prolonger le trait jusqu'à l'échelle des viscosités relatives, ce qui donne le résultat cherché.

Remarque. - Les viscosités relatives de l'acétate de vinyle monomère sont supérieures à 1 dans le cas de solutions dans l'acétone; dans le cas de solutions dans le glycol formol ou la cyclohexanone, elles sont inférieures à 1.

VISCOSITE RELATIVE DU CHLORURE DE VINYLE MONOMERE NOMOGRAMME - VIII



CONCLUSIONS GENERALES

Après avoir examiné systématiquement les variations de la viscosité des solutions d'acétates de cellulose en fonction des différents facteurs influant sur cette grandeur, nous avons constaté que les méthodes d'extrapolation vers la concentration nulle établies pour permettre le calcul de la masse moléculaire n'étaient pas très exactes.

Nous avons été amenés, en examinant les variations de la viscosité en fonction du gradient de vitesse d'écoulement dans le viscosimètre, à établir une relation assez complexe donnant finalement la correspondance entre la viscosité sous une forme particulière (dérivée de la viscosité relative) et le degré de polymérisation osmotique. Relation faisant intervenir de nombreux facteurs permettant d'utiliser et de comparer des mesures faites dans des conditions très différentes.

Cette nouvelle relation faisant intervenir des constantes dépendant de la rigidité des molécules et de la dispersion moléculaire de la matière permet de calculer une valeur moyenne du degré de polymérisation semblable à celle que donnent les mesures osmotiques ou dérivées et non pas la moyenne viscosimétrique telle qu'on l'entend habituellement.

Cette étude qui éclaire d'un jour nouveau la question très complexe de la viscosité des solutions diluées a été ensuite étendue aux dérivés polyvinyliques et plus sommairement aux polyamides. Nous avons constaté que la relation était parfaitement valable pour les deux grandes séries de polymères cellulosiques et vinyliques quel que soit le dérivé; pour ces produits seules les valeurs de trois constantes principales doivent être déterminées expérimentalement et cela sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir des mesures autres que viscosimétriques.

Les polyamides se comportent d'une façon légèrement différente par suite de plus grandes possibilités de pelotonnement des molécules, ce qui nécessite la modification d'une autre constante. L'examen des travaux d'autres auteurs laisse prévoir que la relation est générale et applicable à tous les hauts polymères solubles, elle serait susceptible notamment de rendre quelques services pour les produits dont la grandeur moléculaire n'est pas accessible par les méthodes habituelles, soit par suite de sa valeur élevée, soit par suite d'une hétérogénéité moléculaire trop grande.

Cette relation met en évidence une fois de plus la non proportionalité de la masse moléculaire à la viscosité spécifique et confirme la théorie de Kuhn reprise par Matthès.

Pour simplifier l'emploi de notre relation pour la détermination de la grandeur moléculaire, nous avons établi des tableaux de calculs partiels et des nomogrammes pour les acétates de cellulose, les acétates et les chlorures de polyvinyle

L'emploi de ces nomogrammes permettrait en particulier d'étalonner rapidement les mesures industrielles qui sont souvent déterminées par la relation de Staudinger dans des conditions toujours semblables, au moyen d'une courbe donnant la correspondance entre la viscosité spécifique et le degré de polymérisation osmotique.

Septième partie

BIBLIOGRAPHIE

- (1)- Traité de Chimie Organique de Grignard tome I (1935) pages 74 à 79.
- (2)- Duclaux et Nozdu Rev. Gén. Colloïdes 7 (1929) page 385
- (3)- Ostwald W. Koll. Z. 49 (1929) page 60.
- (4)- Sörensen R. et Spurlin H.M. Z. physik. Chem. Bodenstein Festband (1931) page 239.
- (5)- Campen P. (von) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 50 (1931) p. 915
- (6)- Schulz G.V. Z. physik. Chem. A - 158 (1932) page 137
- (7)- Stöver R. et Weber H.H. Biochem. Z. 259 (1933) page 269
- (8)- Dobry A. (Mme) Jl. chim. phys. 32 (1935) pages 46 à 49
- (9)- Ib. pages 50 à 57.
- (10)- Schulz G.V. Z. physik. Chem. A - 176 (1936) page 317
- (11)- Meyer H.H. et Mark H. Hochpolymère Chemie II bd Leipzig Akad. Verlag (1940) page 14.
- (12)- Schulz G.V. Jl. prakt. Chem. 161 (1942) pages 147 à 160
- (13)- Huggins M.L. Ind. Eng. Chem. 35 (1943) page 980.
- (14)- Duclaux J. Jl. chim. phys. 41 (1944) pages 209 à 217
- (15)- Ib 42 (1945) page 1
- (16)- Henriot E. et Huguenard E. C. Rend. Soc. Biol. 180 (1925) page 1390.
- (17)- Beams J.W. et Pickels E.C. Rev. Sci. Instr. 6 (1935) page 299
- (18)- Swedberg The. et Pederson K.O. Die Ultrazentrifuge page 394 (1940) Th. Steinkopff Verlag (Dresde Leipzig)
- (19)- Staudinger H. Organische Kolloïdchemie 2° partie p. 195 (1941) Braunschweig Vieweg.
- (20)- Waltz J.E. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 19 (1947) page 448
- (21)- Erwing et Königs W. Notiz über Pentaacetatdextrose Ber. XXII (1889) page 1464.
- (22)- Moulin J. Jl. Chim. Phys. 7 (1910) page 301.
- (23)- Traité de Chimie Organique de Grignard tome I page 78.

- (24)- Organic Solvents - Weissberger et Proskauer (Oxford at the Clarendon Press. 1935)
- (25)- Brevet Français 913.919 (Société Rhodiacéta et J. Corbière du 5 mai 1942).
- (26)- Swietolawsky W. et Wajcenblit L. C. Rend. Ac. Sci. I93 (1931) page 664.
- (27)- Swietolawsky W. C. Rend. Acad. Sci. I92 (1931) pages I457 à I459.
- (28)- Elöd E. et Schrodtt Ueber die Umwandlung von primären Cellulose acetat in Sekundärenacetat -Z. für angew. Chem. 44 (1931) pages 933 à 935.
- (29)- Fischer Scientific Co - Eimer et Amend - Greenwich et Morton street New York (14) N.Y. (U.S.A.).
- (30)- Hermans P.H. Koll. Z. I02 (1943) pages 169 à 180.
- (31)- Brockway L.O. Rev. Mod. Phys. 8 (1936) page 231.
- (32)- Beach Y.T. Recent Advances in surface Chemistry and in Chemical Physics (1939) page 88.
- (33)- Staudinger H. Die hochmol. Org. Verb. (Springer éditeur) Berlin 1932.
- (34)- Staudinger H. Ann. 541 (1939) page 151.
- (35)- Schulz G.V. et Blaschke F. Jl. prakt. Chem. I58 (1941) pages I30 à I33.
- (36)- Govaerts et Smets Jl. of Polym. Sci. 2 (decemb. 1947) pages 612 à 622.
- (37)- Taylor Jl. Amer. Chem. Soc. 69 (1947) pages 635 à 638.
- (38)- Lahousse J. Cahiers de Physique (1941) pages 61 à 62.
- (39)- Duclaux J. et Wolmann Bull. Soc. Chim. France 27 (1920) page 414.
- (40)- Matthes A. Angew. Chem. 54 (1941) page 517.
- (41)- Kramer Ind. Eng. Chem. 30 (1938) page 1200.
- (42)- Fikentscher Cellulose Chemie I3 (1938) page 58.
- (43)- Bredée H.L. et De Booy J. Koll. Z. 79 (1937) page 31.
- (44)- Philippoff W. et Hess K. Z. physik. Chem. Abt. B 31 (1936) page 237.
- (45)- Wissler A. Die makromol. Chem. (janv. 1949) pages 5 à 7.
- (46)- Sakurada I. Koll. Z. 63 (1933) page 311.
- (47)- Ib. Koll. Z. 64 (1933) page 195.
- (48)- Baker Jl. Chem. Soc. I03 (1913) page 1653.
- (49)- Hatscheck La viscosité des liquides Edition Française Dunod (1932) pages 15 et suivantes.
- (50)- Staudinger H. et Heuer W. Z. physik. Chem. A 171 (1934) pages 133 à 135.
- (51)- Sakurada I. et Tanigucchi M. Koll. Z. 63 (1933) p. 169 à 175.
- (52)- Liepatoff S. et Preobragenskaja S. Koll. Z. 68 (1934) page 327.
- (53)- Oil Paint & Drugs Reporter du 9 juillet 1945.
- (54)- Brevet Français 785.036 (I.G.) du 1 février 1935.
- (55)- Brevet Américain 2.362.182 (Baker et Bell Téléphones Laboratories) du 7 novembre 1944.

- (56)- Brevet Américain 2.447.459 (Général Anilin C°) du 17.8.1948
- (57)- Brevet Français 882.882 (I.G.) du 4 juin 1942.
- (58)- Mark H. Der Feste Körper page 103.
- (59)- Matthes A. Jl. prakt. Chem. 162 (1943) pages 245 à 278
- (60)- Kuhn W. Koll. Z. 68 (1934) pages 2 à 15.
- (61)- Sadron Ch. Colloque des hauts polymères de Strassbourg en novembre 1946 - Jl. Chim. Physique (1947) pages 22 à 36 (premier fascicule).
- (62)- Kramer et Lansing Jl. Physic. Chem. 39 (1935) page 153
- (63)- Huggins M.L. Ind. Eng. Chem. 35 (1943) pages 980 à 986.
- (64)- Staudinger H. et Eder K. Jl. prakt. Chem. 159 (1941) pages 39 à 69.
- (65)- Staudinger H. et Eder K. Jl. prakt. Chem. 159 (1941) Tableaux I4 et I5 page 58.
- (66)- Staudinger H. et Schneider Liebigs Annalen Chem. 541 (1939) pages 153 à 155.
- (67)- Staudinger H. et Warth Jl. prakt. Chem. 155 (1940) page 279.
- (68)- Staudinger H. et Warth Jl. prakt. Chem. 155 (1940) page 277.
- (69)- Staudinger H. et Warth Jl. prakt. Chem. 155 (1940) page 285.
- (70)- Staudinger H. et Warth Jl. prakt. Chem. 155 (1940) page 289.
- (71)- Kern W. et Fernow H. Jl. prakt. Chem. 160 (1942) p.303
- (72)- Schulz G.V. Z. physik. Chem. A 176 (1936) pages 317 à 337
Schulz G.V. Jl. prakt. Chem. 161 (1942) pages 147 à 160
- (73)- Duclaux J. Jl. Chim. phys. 41 (1944) pages 20 et suiv.
- (74)- Flory Jl. Chem. Physic. 9 (1941) page 660.
Flory Jl. Chem. Physic. 10 (1942) page 51.
- (75)- Huggins M.L. Ann. New York Acad. Sci. 41 (1942) page 1.
- (76)- Huggins M.L. Ind. Eng. Chem. 35 (1943) page 216.
- (77)- Huggins M.L. Jl. Chem. Physic. 9 (1941) page 440.
- (78)- Huggins M.L. Jl. Chem. Physic. & Chem. 46 (1942) p. 151.

TABLE DES MATIERES

Introduction.....	I
Plan général de notre étude.....	4

Première Partie

I - MATERIAUX UTILISES

A- Acétates de cellulose.....	7
Détermination de la grandeur moléculaire des acétates de cellulose.....	8
B- Acétates de polyvinyle.....	12
Préparation du bas polymère.....	13
Détermination de la grandeur moléculaire de quelques uns des produits étudiés.....	13
C- Chlorures de polyvinyle.....	15
Préparation du bas polymère.....	16
Détermination de la grandeur moléculaire des chlorures de polyvinyle.....	16
Recoupement des valeurs de la grandeur moléculaire par une méthode inédite utilisant les phénomènes de viscosité de structure.....	18
D- Polyamides.....	20

II - SOLVANTS

Choix des solvants.....	21
Préparation des solvants.....	23
Préparation des solutions.....	24

III - MESURES DES VISCOSITES

Etendue des mesures.....	24
Viscosimètres utilisés.....	25
Appareillage de mesure.....	26
Mesure des viscosités proprement dites.....	27
Cas particulier des acétates de cellulose -Influence du taux en acide acétique.....	29
Etablissement d'un facteur correctif en fonction du titre en acide acétique.....	30

Deuxième partie

I - EXAMEN DES PRINCIPALES RELATIONS PROPOSEES

ENTRE LA CONCENTRATION ET LA VISCOSITE SPECIFIQUE OU RELATIVE

Relation entre la viscosité spécifique et la concentration..	33
a)- Relation de Staudinger.....	33
b)- Essai de redressement graphique des courbes η_{sp}/c en fonction de la concentration.....	35
c)- Relation entre le coefficient angulaire et la con- centration.....	40
Calcul de la valeur limite de l'expression η_{sp}/c	41
Relation de Schulz et Blaschke.....	41
Formule de Govaerts et Smets.....	42
Relation de Taylor.....	42
Relation entre le logarithme de la viscosité relative et la concentration.....	43
Viscosité intrinsèque.....	43
Relation entre la viscosité relative et la concentration....	44
Formule de Fikentscher.....	44
Relation de Brédée et de Booy.....	45
Relation de Wissler.....	46
Autres formules.....	47

II - RECHERCHE D'UNE FONCTION SIMPLE ENTRE LA VISCOSITE

DES SOLUTIONS DILUEES ET LA CONCENTRATION	49
Recherche d'une nouvelle représentation de la viscosité.....	50
Viscosité propre.....	50
Recherche d'une relation entre la viscosité et la grandeur moléculaire.....	53
Influence du gradient de vitesse sur la viscosité.....	53
Influence du gradient de vitesse sur la viscosité en fonction du degré de polymérisation.....	56
a)- Pentacétate de glucose.....	56
b)- Produits polymérisés.....	58
Etablissement d'une relation entre la viscosité propre et la grandeur moléculaire.....	60
Détermination de la valeur de K.....	62
Calcul de la fonction $f(c)$	65
a)- La dissociation moléculaire.....	66
b)- La solvation.....	67
Calcul de la fonction $f(T)$	67
Détermination de la fonction $f(P)$	69

FORMULE GENERALE POUR LE CALCUL DES DEGRES DE POLYMERISATION

A PARTIR DES MESURES DE VISCOSITE

Troisième partie

DERIVES POLYVINyliQUES

I - EXPLOITATION DES RESULTATS

A - Acétates de polyvinyle.....	75
1°- Acétate de vinyle monomère.....	75
2°- Acétates de polyvinyle.....	78
Détermination de la constante K.....	78
Calcul de la fonction $f(T)$	80
Détermination de la fonction $f(P)$	82
B - Chlorures de polyvinyle.....	82
1°- Chlorure de vinyle monomère.....	82
2°- Chlorures de polyvinyle.....	84
Détermination de la constante K.....	84
Détermination de la fonction $f(T)$	85
Détermination de la fonction $f(P)$	86

Quatrième partie

POLYAMIDES

I - Mesure des viscosités.....	89
II- Exploitation des résultats.....	91

Cinquième partie

I - Discussion des résultats.....	95
Influence sur la proportionnalité viscosité-grandeur moléculaire de l'aptitude des molécules au peloton- nement.....	98
Correspondance entre les différentes constantes établies et les facteurs intervenants dans les phénomènes de viscosité.....	102
Constantes intervenant pour le calcul de la viscosité propre.....	104
II - Généralisation de la méthode.....	105
III - Comparaison des phénomènes viscosimétriques et des phénomènes osmotiques.....	106

Sixième partie

ETABLISSEMENT D'UN PROCEDE SIMPLE PERMETTANT LA DETERMINATION
DE LA GRANDEUR MOLECULAIRE A PARTIR DES MESURES DE VISCOSITE

A - Simplification par limitation de l'étendue de validité.....	II0
B - Emploi de tableaux de calculs partiels.....	III
Détermination de la fonction $f(G)$	III
Détermination des constantes K	II2
1°- Acétates de cellulose.....	II2
2°- Acétates de polyvinyle.....	II3
3°- Chlorures de polyvinyle.....	II4
Détermination de la viscosité propre.....	II5
1°- Acétates de cellulose.....	II5
2°- Acétates de polyvinyle.....	II7
3°- Chlorures de polyvinyle.....	II9
Détermination du degré de polymérisation.....	I20
C - Emploi de nomogrammes.....	I21
CONCLUSIONS GENERALES	I37

Septième partie

BIBLIOGRAPHIE	I39
---------------	-----

Table des matières.....	I43
-------------------------	-----

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

LES ACÉTALS POLYVINYLIQUES

Vu et approuvé :

Paris, le 12 Juillet 1951

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. CHATELET

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAILH

Société PIERRE VIRET

IMPRIMERIE MECANOGRAPHIQUE

8, Place des Jacobins

LYON

1951